


gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & C[ie],
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

159910-61

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-TROISIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : SEPTEMBRE-OCTOBRE 1961.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1961

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 SEPTEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

M. **René Fabre** rend compte des travaux du **Ve Congrès international de Biochimie** qui a été organisé par la Société Biochimique de l'U. R. S. S., sous les auspices de l'Union internationale de Biochimie avec la coopération de l'UNESCO. Le Congrès a réuni du 10 au 16 août près de 5 000 participants. Les séances ont eu lieu dans le vaste bâtiment de l'Université de Moscou.

Parmi ces participants, environ 1 000 venaient des États-Unis, 600 de Grande-Bretagne et près de 300 de France. 35 des membres de la délégation française nommée par l'Académie des Sciences sont venus à Moscou.

La subvention accordée au Comité National de Biochimie par l'intermédiaire de l'Académie des Sciences a été répartie dès la fin août entre les membres de cette délégation, qui n'avaient pas reçu de subvention de la part d'Universités, soit huit membres.

Les travaux du Congrès se sont répartis entre huit symposiums et les communications présentées dans 28 sections. Pour ces huit symposiums, le n° 4, « Bases moléculaires de l'action et de l'inhibition des enzymes » fut présidé par un représentant français, le Professeur P. Desnuelle de Marseille. Les biochimistes français suivants avaient été invités à présenter des rapports à ces symposiums : G. Ducet, L. Sarda, L. Genevois, E. Lederer, M. Rovery, F. Jacob, A. Moyse, J. Roche. Les rapports de ces symposiums suscitèrent un vif intérêt et ils étaient présentés dans des salles où l'on pouvait obtenir la traduction simultanée et entendre le texte dans une des trois langues : français, anglais ou russe.

Près de 3 000 communications furent également présentées, dans les 28 sections. Il fut fait appel à plusieurs biochimistes français pour présider ces sections :

E. Lederer : Chimie des composés d'intérêt biologique;

Mme M. Grunberg-Manago : Biochimie des acides nucléiques et des nucléoprotéines;

J. E. Courtois : Biochimie des glucides;

P. Grabar : Immunochimie.

Les participants français ont présenté environ 80 communications et plusieurs fois furent amenés à présider des séances de travail.

Comme il est devenu de coutume dans les Congrès internationaux, la majeure partie des communications ont été faites en anglais, le russe et le français furent ensuite les deux langues les plus employées. On peut noter avec satisfaction que les biochimistes de nombreux pays se sont souvent exprimés en français, biochimistes des pays balkaniques, d'Italie, d'Espagne, de Belgique, de Suisse et d'Amérique du Sud. Le pourcentage des communications présentées en français était nettement plus élevé qu'au précédent Congrès international de Biochimie qui s'était tenu en 1958 à Vienne.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est invitée à se faire représenter à la réunion organisée par la **Royal Society**, à Londres, le 28 septembre prochain, en vue d'une coopération plus étroite entre les Académies des différents pays.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Bourgeon et bouton dans la langue scientifique française, du* XVI[e] *au* XVIII[e] *siècle.* Note de M. **Lucien Plantefol** et M[lle] **Anne-Marie Prévost.**

Les deux mots sont de formation populaire; *bouton* a le rôle scientifique principal; *bourgeon* présente pour les botanistes un sens tout différent de celui qu'il a aujourd'hui.

I. — Deux termes désignant les bourgeons des plantes, *oculus* et *gemma*, sont passés directement des œuvres anciennes à la langue scientifique latine du XVI[e] siècle ([1]). Aussi « œil » et « gemme », transcriptions françaises de *oculus* et de *gemma*, sont-ils les termes qu'on attendrait pour exprimer cette idée dans la langue scientifique française, au moment où celle-ci se définit, et surtout du XVI[e] au XVIII[e] siècle.

On sait avec quelle lenteur les écrivains scientifiques ont abandonné le latin et la liste des Ouvrages botaniques ou pouvant comporter le recours à des termes botaniques, écrits en français avant 1 700, groupe au plus une vingtaine de titres. Ce sont les livres des apothicaires et ceux des voyageurs, puis des traductions : l'*Herbier* de Dodœns traduit par Clusius ([2]), l'*Histoire des Plantes* de Daléchamps traduite par Jean des Moulins ([3]); viennent plus tard l'Histoire et les Mémoires de l'Académie des Sciences, les *Essais*, en Physiologie végétale, de Mariotte et de Perrault ([4]), et la Botanique fait son vrai début avec la *Description des plantes de l'Amérique* de Plumier (1693) ([5]) et les *Éléments de Botanique* de Tournefort (1694) ([6]).

Avant que soit dépouillée de ce point de vue la masse importante des œuvres où l'emploi des termes scientifiques est fortuit, on doit penser trouver dans les dictionnaires la trace la plus fidèle du langage. On connaît l'importance pour l'histoire du français des dictionnaires français-latins du XVI[e] siècle : *Dictionnaire François-latin* imprimé par Robert Estienne (1549) ([7]); sous le même titre et « augmenté par Maître Jehan Thierry », une édition de 1572 ([8]); enfin au seuil du XVII[e] siècle, le très remarquable *Thresor de la Langue françoise*, de Jean Nicot ([9]). Et ce sera seulement à la fin de ce siècle que presque simultanément le *Dictionnaire* de Furetière ([10]) et le *Dictionnaire de l'Académie française* ([11]) fixeront l'état de la langue.

On doit constater que les trois dictionnaires français-latin, dans lesquels le terme « œil » est parvenu à son orthographe actuelle, ne fournissent,

à côté des nombreuses locutions qu'ils traduisent, aucune indication d'un emploi botanique du terme.

Il est au contraire signalé par l'Académie française dès la première édition du *Dictionnaire* : « ŒIL, se dit aussi, De l'endroit par où sort le premier petit bourgeon de la vigne, et des autres plantes ». La seconde édition (1718), remplaçant « des autres plantes » par « des arbres fruitiers et continuant : « Et en termes d'agriculture, on dit *Enter un œil* pour dire Insérer un petit bourgeon dans un certain endroit de l'arbre », penche nettement vers le jardinage. La 4e édition (1762) donne une définition meilleure; ce n'est plus le point par lequel sort quelque chose, mais cette chose même : « et signifie cette petite excroissance qui se voit sur une tige ou sur une branche d'arbre et qui annonce une feuille, une branche, un fruit », texte que conserve encore, à peine modifié, la 8e édition (1932). La 6e édition (1835) introduit l'expression « Tailler à trois yeux », tandis que la 8e supprime l'exemple « enter à œil poussant, à œil dormant », considérant sans doute que le terme enter est vieilli. Bien que la 6e édition veuille que l'emploi du mot soit étendu à la Botanique, il est évident par les locutions qui ont accompagné la définition, que le terme n'a guère de rôle qu'en horticulture.

« Gemme », enregistré sous le sens « pierre précieuse, *gemma* » dans le Thierry, est accueilli tardivement par le Dictionnaire de l'Académie avec valeur d'adjectif (sel gemme), et ne devient substantif qu'à la 7e édition (1878). Mais c'est seulement à la 8e (1932) qu'apparaît : « En termes de Botanique, il signifie bourgeon ».

Littré ([12]), plus complet, fait place sous le n° 28 à un emploi courant, demeuré important, du mot œil : « Œil de la pomme de terre, petite saillie qui se voit dans les cavités de ce tubercule et d'où naissent des bourgeons aptes à produire de nouvelles plantes ». Dépression serait préférable à cavité et la petite saillie elle-même est un bourgeon. Quant à gemme : « 2. Terme de botanique. Nom donné à toutes les parties susceptibles de reproduire un végétal » est très correct.

Au total, les termes d'origine latine qui auraient dû constituer la langue savante sont pratiquement négligés.

II. — En effet ces termes sont rendus inutiles par des mots nouveaux, nés dans la langue vulgaire : bourgeon et bouton. Ils posent d'importants problèmes en ce qui concerne leur origine et leur définition précise.

1° Étymologie. — *Bourgeon*. — Hatzfeld et Darmstetter ([13]) déclarent bourgeon d'origine inconnue. On a énoncé diverses hypothèses étymologiques.

Ménage ([14]) le dérive de « *burrio* qui a été fait de *burra*. Les bourgeons des arbres ont quelque chose de velu et qui approche de la bourre ». Il y a en effet dans les bourgeons de la vigne une bourre brunâtre où sont cachées les feuilles; à une date plus récente Honnorat ([15]) relie *burra* à

l'adjectif *burrus*, roux. Du Cange le dérive de *turio*, qui désigne une pousse feuillée. Diez a pensé rattacher *burion* à une racine gotique *burjân*, s'élever, et Gamillscheg ([16]) indique qu'un mot gallo-romain *burrjo* aurait été le terme même duquel viendrait bourgeon. Enfin Gaston Paris ([17]) a proposé de trouver l'origine de bourgeon dans le latin *botryonem* qui signifie grappe de raisin et est employé par Palladius ([18]) et dans des textes latins du VIIe siècle. Comment passer de là à bourgeon ? la future grappe de raisin est en puissance dans le bourgeon; selon G. Paris, le changement de sens qu'il faut admettre est sans difficulté.

D'autre part les dialectes français fournissent des formes assez diverses : *borgeon* au Berry, *bourgeoun* en provençal, *bordon* en Picardie; et au même groupe de mots se rattacherait *brout* ou *broust* qui désigne les pousses des jeunes taillis au printemps, ce que brouteraient les bêtes sur une coupé de l'an passé; suivant Littré, une transposition de l'r permettrait une dérivation de *brout* vers bourgeon.

Bouton. — Avec bouton les difficultés sont sans doute moins grandes. Du Cange (*in* Ménage, 1694) et Cazeneuve (*in* Ménage, 1750) ont pensé pouvoir le rattacher à la série des trois mots *botones*, *botontones* et *botontini* dont nous rencontrerons les deux derniers dans un recueil d'auteurs latins qui ont traité de l'arpentage ([19]); il s'agit « de petits monceaux de terre arrondis dont on faisait des rangées pour marquer les bornes et les limites des terres ».

Mais l'accord semble fait sur la dérivation de bouton à partir du verbe ancien *bouter*. Pour Ménage bouter viendrait du latin *pultare*, comme pousser de son doublet *pulsare* : on dit en Anjou que les arbres boutent « quand ils commancent au printans à pousser ». Gamillscheg au contraire dérive bouter d'un thème germanique *buttan* ou *button* de même sens.

Au total, il est vraisemblable que ces deux mots, bourgeon et bouton, sont également de formation populaire, sans aucun rapport avec la langue scientifique latine. On pense aussi que, s'ils ont eu des sens dérivés, le sens primitif est celui qui nous intéresse.

2° Sémantique. — *Bourgeon.* — Avant de chercher bourgeon dans les œuvres françaises des botanistes, il faut s'adresser aux écrits des non-spécialistes. Le mot a certainement beaucoup intéressé Littré qui a réuni sur lui une documentation variée.

L'exemple le plus ancien est emprunté à Benoist de Sainte-Maure, continuateur de Wace pour la Chronique des Ducs de Normandie :

Bon burjon de bonne raîz (racine) *E de haut pere vaillant fiz.*

Puis du XIIIe au XVIe siècle, Littré énumère huit autres exemples, comportant la forme *borjon* au XIIIe, puis *bourgeon* à partir du XIVe. Souvent pris au figuré, le mot a son sens précisé dans deux cas :

XIIIe siècle. — *Barbier, or viennent les groiseles*; *Li groiselier sont boutoné, Et je vous raport les novelles, Qu'el front vous sont li borjon né.* Ruteb. 216.

Les bourgeons de Groseillier, au sens botanique du mot bourgeon, sont nés et formés dès l'automne qui précède la floraison; ici, le temps des groseilles est proche; *borjon* désigne les feuilles et les jeunes grappes dont les fleurs annoncent les fruits.

XVIe siècle. — « *Au temps d'enter en fente, un bon œil ou bourgeon est prins du greffe où il se trouve plus gros, bois et tout.* » O. de Serres, 374. C'est du bourgeon au sens botanique, sous ses écailles, qu'il s'agit.

Ainsi le mot bourgeon hésite entre deux sens : point végétatif au repos sous son enveloppe d'écailles, sens botanique, — jeune tige feuillée provenant du développement printanier, sens vulgaire ou sens des horticulteurs, que vient appuyer la présence du mot *bouton* et la précision parfaite des locutions : bouton à fleurs, bouton à bois. Bouton lui-même n'est pas exempt de critiques; il traduit aussi les termes anciens tels qu'*alabaster* utilisé par Pline ([20]) pour le bouton de rose; et dans bouton à fleurs et bouton de fleur, bouton a deux sens absolument différents.

Une première solution était de considérer que bourgeon et bouton sont synonymes; c'est celle des trois dictionnaires français-latins : on y trouve
à Bourgeon : « le Bourion ou bouton de la vigne, *Gemma* »;
à Bouton : « Le Bouton ou bourion de la vigne, *Gemma* »;
les articles s'enrichissent à chaque édition, leur composition est au total assez symétrique : ainsi les deux verbes bourgeonner et boutonner sont également traduits par *gemmare*.

Mais un des deux mots devait prendre la prééminence : bouton eut la faveur des botanistes du XVIIe et du XVIIIe siècles.

Par exemple Jean des Moulins, dans sa traduction de Daléchamps ([3]), l'utilise aux très rares endroits où l'auteur parle de ce que nous dirions des bourgeons. A propos de ceux des Peupliers, pour lesquels Daléchamps emploie *germen* dans son texte latin : « Les boutons qui sortent devant que les fueilles (que l'on appelle communement les yeux) sont odorans et pleins d'une humeur visqueuse et jaune desquels les apothicaires font l'onguent qu'ils appellent *Populeum* ». Ces mêmes boutons figurent dans une préparation de Myrepsicus et fournissent un cosmétique pour les femmes. Sans doute des Moulins répugne-t-il à parler de bourgeons à propos de tiges feuillées : il emploie petites branches, tendrons, surjons, jettons, scions. A défaut d'un dépouillement complet, il semble que bourgeon n'apparaisse qu'une fois, au sous-titre du chapitre XL, Livre XII : « *De l'Arbre aux Canards. Bourjeons d'Arbres changez en coquilles, et puis en Canards.* » Les 43 lignes de ce chapitre ne contiennent pas le mot bourgeon et la légende du dessin qui l'illustre est : « *Coquilles formées des surjeons des Arbres, produisant des Canards* ». Mais pour des Moulins, bouton a d'autres emplois, soit spécialisés : il parle à plusieurs reprises de bouton de rose, soit généraux : chez la rose encore, « ce bouton vert qui soustient la fleur... sur l'Automne, il se meurit et se fait rouge ».

Tournefort [6], avec la clarté qui caractérise son esprit, oppose *bouton* qui conserve le sens précédent et *bourgeon* qui est à ses yeux la traduction de *surculus* et de *turio* et désigne les jeunes pousses des plantes. Dans son Histoire des Plantes, il paraît employer uniquement bouton, par exemple pour la préparation de l'Onguent *Populeum.*

Le dictionnaire de l'Académie (1694) enregistre à peu près les réactions des botanistes et présente les deux mots. C'est *bouton* qui est essentiel, car c'est lui qui reçoit une définition autonome : « Ce que les arbres et les plantes poussent et d'où se forment les feuilles et les fleurs ». Définition peu heureuse, car les arbres sont des plantes, et définition trop vague. Pour *bourgeon* : « le bouton qui pousse aux arbres ». Les exemples donnés sont nets : après « *bouton à fleur* » et « *bouton à fruit* », « *il y a bien des boutons à cet arbre* », constatation de l'arboriculteur dans son verger. « *Au mois de mars on commence à voir les bourgeons aux arbres* », c'est-à-dire de la verdure qui se développe. « *Le bourgeon commence à sortir* », ce qui implique une longue croissance de ce bourgeon. « Il se prend aussi pour le nouveau jet de la vigne. *Il faut aller couper les bourgeons à la vigne* », autrement dit : il faut « ébourgeonner », tailler les bourgeons qui sont les pousses développées depuis le printemps, ou les enlever complètement.

Les corrections de la 2e édition rendent franchement mauvaise la définition de *bouton* : « Le petit bourgeon que poussent les arbres et les plantes... ». Bouton défini par bourgeon, comme bourgeon est défini par bouton; « petit » qui est imprécis; « arbres et plantes », repris de la définition antérieure, et maintenant la généralisation à toutes les plantes des bourgeons que John Ray [21] a montré présents sur les seuls arbres et arbustes. La définition de bourgeon n'est guère meilleure : « Le bouton qui pousse aux arbres et aux arbrisseaux et d'où il vient ensuite des branches, des feuilles, ou du fruit . » Les 3e et 4e éditions reproduisent ces définitions.

Soixante ans après les leçons de Tournefort, Duhamel du Monceau [22] est plus net encore. « Le tronc se divise... en plusieurs portions qui se nomment Branches.... Les plus petites s'appellent jeunes Branches ou Rameaux, et celles qui se développent actuellement se nomment Bourgeons. » Au début du Livre II, *Des Boutons, des Fleurs et des Fruits* : « il se forme... dans l'aisselle des feuilles... de petits corps ordinairement conoïdes; c'est ce qu'on nomme les *boutons* ». Et cet exemple, à propos d'une expérience, est probant : « Au printemps, il sort du bouton *b* un bourgeon qui s'élève jusqu'en *c*...; le printemps suivant, le bouton *c* s'ouvre; il en sort un bourgeon qui s'élève jusqu'en *d* ».

Dans *La Pratique du Jardinage*, l'abbé R. Schabol [23] écrit, dans le chapitre : *de l'ébourgeonnement* : « Depuis le printemps, leurs bourgeons alongés et multipliés forment un touffu difforme.... Les bourgeons... se trouvant à l'aise poussent et s'allongent; leurs yeux, leurs boutons pour l'année suivante se forment et se façonnent ».

Ainsi la science et la pratique sont d'accord; le vocabulaire paraît fixé. On pourrait penser que rien ne changera désormais si une découverte importante ne vient pas, en introduisant ses mots nouveaux, obliger en ce domaine à un réajustement des termes anciens. Et pourtant, sans découverte marquante, le XIXe siècle va remettre en question cette nomenclature.

(1) A.-M. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2487.
(2) R. DODOENS, *Histoire des Plantes*, nouvellement traduite de bas Aleman en François par Charles de l'Escluse, Anvers, 1557.
(3) J. DALECHAMPS, *Histoire générale des Plantes*, faite Françoise par Me J. des Moulins, Lyon, 1615.
(4) MARIOTTE, *Premier Essay de la Végétation des Plantes*, 1679; M. PERRAULT, *Essais de Physique*, 1680.
(5) C. PLUMIER, *Description des Plantes de l'Amérique*, 1693.
(6) PITTON TOURNEFORT, *Éléments de Botanique*, 1694.
(7) R. ESTIENNE, *Dictionnaire François-Latin*, 1549.
(8) J. THIERRY, *Dictionnaire François-Latin*, augmenté par Maître Jehan, T. 1572.
(9) J. NICOT, *Thresor de la Langue Françoise*, 1606.
(10) A. FURETIÈRE, *Dictionnaire Universel*, 1691.
(11) *Dictionnaire de l'Académie Françoise*, 1694; 2e éd., 1718; 3e éd.,1740; 4e éd., 1762; 5e éd., 1825; 6e éd., 1835; 7e éd., 1878; 8e éd., 1932.
(12) E. LITTRÉ, *Dictionnaire de la Langue française*, 1885.
(13) A. HATZFELD et A. DARMSTETTER, *Dictionnaire général de la Langue française*, 1900.
(14) MÉNAGE, *Dictionnaire étymologique*, 1694 et 2e éd., 1750.
(15) S. HONNORAT, *Dictionnaire Provençal-Français*, 1846.
(16) E. GAMILLSCHEG, *Etymologisches Wörterbuch der französischen Sprache*, 1928.
(17) G. PARIS, *Romania*, 24, 1895, p. 612.
(18) PALLADIUS, *De re rustica*.
(19) *Gromatici veteres*, Lachmann, 1848, p. 315 et 361.
(20) C. PLINIUS SECUNDUS, *Naturalis Historiæ libri* XXXII, 21, 14.
(21) J. RAY, *Methodus Plantarum Nova*, 1682.
(22) DUHAMEL DU MONCEAU, *La Physique des Arbres*, 1758.
(23) R. SCHABOL, *La pratique du Jardinage*, 1770.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie et classification. Mode d'expression du système embryogénique périodique. Séries divergentes.* Note de M. **René Souèges.**

Par séries divergentes, c'est-à-dire par une suite de propositions découlant les unes des autres, on peut arriver à définir certaines familles embryogéniques ayant pour chef de file un archétype ou un simple type représentatif. Dans ces familles, par de nouvelles divisions on peut encore déterminer la catégorie des types embryonomiques et même approcher de l'unité systématique.

A la suite des Notes précédentes relatives au rôle de l'embryologie dans la classification et à une systématique des types embryonomiques, on s'est montré surpris, de divers côtés, de ne pas connaître cet essai de systématique dont il était question et auquel il était demandé de se reporter, ce qui en avait été publié, en 1939 [1], étant méconnu ou ayant été trop succinctement exposé.

Une classification, en général, se représente d'une manière synthétique par des diagrammes ou des dispositifs divers qui permettent de saisir d'un seul coup d'œil les rapports d'interdépendance des groupements établis. A cet égard, plusieurs modes de représentation ont été proposés, par exemple, celui d'*arbres* généalogiques, de *cartes géographiques* avec *réseaux d'affinités*, de *systèmes réticulaires* à trois dimensions dans l'espace ou à deux directions dans un plan. Les procédés à *tableaux linéaires* et à *séries divergentes* entrent dans la catégorie de ces derniers systèmes; ils sont généralement adoptés.

Avec les tableaux linéaires, les types embryonomiques, dans chaque période, sont partagés en *huit groupes embryogéniques* disposés en files ou colonnes verticales et en *six mégarchétypes* prenant place en files ou rangées horizontales; à l'intersection des deux files se trouvent déterminées 48 cases réservées aux familles. Le même dispositif se reproduit à toutes les périodes successives, de sorte que, au premier réseau dans un plan, se substitue, dans l'espace, selon une troisième direction, une suite ininterrompue de réseaux superposés. Une nouvelle représentation de ces tableaux, autant que possible complétés à l'aide des données les plus récentes, sera ultérieurement publiée.

Avec les séries divergentes, découlent les unes des autres diverses propositions plus ou moins nombreuses conduisant finalement par divisions et subdivisions à l'unité recherchée. C'est le procédé qu'emploient ces guides que sont les « flores », systèmes purement artificiels cherchant uniquement la *détermination* rapide des espèces morphologiques ordinaires.

Dans une méthode vraiment naturelle, phylogénétique, l'échelle des divisions successives sera fondée sur des différences *essentielles*, tirées des parentés les plus lointaines et les plus profondes, faisant ressortir toute la valeur des divers ordres de caractères, dominateurs, coordonnés et

subordonnés. Une telle construction, solidement étayée sur des rapports rationnels, ne peut que conduire logiquement à tous les degrés de complication, à la *diversification* réalisée au cours de la descendance. Dans ces diversifications, il sera aisé de reconnaître, à ce double critère des différenciations précoces et des processus plus ou moins simplifiés du développement, celles qui se sont exercées dans le sens de la *perfection*, cette dernière se traduisant dans tous les cas par « le maximum de travail dans le minimum de temps ».

La première des différenciations précoces est certainement celle qui préside à la séparation des potentialités constructives et sécrétrices de l'œuf et du proembryon; les premières se condensent dans la région du pôle germinatif, tandis que les deuxièmes occupent d'une manière de plus en plus exclusive celle du pôle végétatif. Il en résulte qu'on peut, dès le début, établir dans notre système, une suite de grandes divisions ou *périodes* en faisant abstraction des blastomères inférieurs qui sont tout à fait dépourvus de potentialités constructives, et qu'on peut ensuite définir, dans chaque période, six mégarchétypes en considérant la part de plus en plus réduite que prennent à la construction du corps la cellule basale, *cb*, ou ses descendantes, *cd*, *cf*, etc.

Système embryogénique périodique en séries divergentes.

I. — *Première période* (Les lois sont applicables à l'œuf).

Premier à huitième groupes embryogéniques.

1° Tétrade *première* en A_1 ou A_2 (série A) : Premier groupe embryogénique.

2° Tétrade *première* en B_1 ou B_2 (série B) : Deuxième groupe embryogénique.

3° Tétrade *première* en C_1 ou C_2 (série C) :

Tétrade *deuxième* en A (sous-série *a*).	Tétrade 2e en A_1 :	Troisième groupe
	» A_2 :	Quatrième »
Tétrade *deuxième* en B (sous-série *b*).	» B_1 :	Cinquième »
	» B_2 :	Sixième »
Tétrade *deuxième* en C (sous-série *c*).	» C_1 :	Septième »
	» C_2 :	Huitième »

Premier groupe :

Mégarchétype I	($cb = pvt + phy + icc + iec + co + s$).....	Famille du *Muscari*
» II	($cb = phy + icc + iec + co + s$)...........	» *Senecio*
» III	($cb = 1/2\, phy + icc + iec + co + s$)........	» *Polygonum*
» IV	($cb = icc + iec + co + s$).................	» *Myosurus*
» V	($cb = co + s$)...........................	» *Circæa*
» VI	($cb = s$)...............................	» *Coronilla*

Deuxième groupe : Mêmes formules du Mégarchétype. Sont seuls représentés :

Mégarchétype II :	Famille du *Geum*	Mégarchétype IV :	Famille du *Soja*
» III :	» *Viola*	» V :	» *Trifolium*

Troisième groupe :

Mégarchétype I :	Famille du *Gasteria*
» II :	» *Gilia*
» III :	» *Chenopodium*
» IV :	» *Helianthemum*
» V :	» *Hyoscyamus*
» VI :	» *Cuscuta*

Quatrième groupe : Sont seuls représentés jusqu'ici les deux Mégarchétypes suivants :

Mégarchétype III, avec *Linum* comme représentant irrégulier;
» V, avec *Solanum* comme représentant irrégulier.

Cinquième groupe : Seuls représentés jusqu'ici les deux Mégarchétypes suivants :

Mégarchétype III : Famille du *Myosotis*;
» V : » *Polemonium*;

Sixième groupe : Pas encore de Mégarchétype représenté.

Septième groupe : Seul représenté le Mégarchétype V, avec *Echium*, irrégulier.

Huitième groupe : Seuls représentés les deux Mégarchétypes suivants :

Mégarchétype III, avec *Amarantus*, irrégulier;
» V, avec *Solanum*, irrégulier.

II. — *Deuxième période* (Les lois s'appliquent à *ca*, cellule-fille supérieure de l'œuf). Neuvième à seizième groupes embryogéniques.

1° Tétrade *deuxième* en A_1 ou A_2 (série A′) : Neuvième groupe embryogénique.
2° Tétrade *deuxième* en B_1 ou B_2 (série B′) : Dixième groupe.
3° Tétrade *deuxième* en C_1 ou C_2 (série C′) :

Tétrade *troisième* en A (sous-série *a*′).	Tétrade 3[e] en A_1 :	Onzième	groupe
	» A_2 :	Douzième	»
Tétrade *troisième* en B (sous-série *b*′).	» B_1 :	Treizième	»
	» B_2 :	Quatorzième	»
Tétrade *troisième* en C (sous-série *c*′).	» C_1 :	Quinzième	»
	» C_2 :	Seizième	»

Neuvième groupe :

Mégarchétype	I ($cd = pvt + phy + icc + iec + co + s$).....	Famille du *Sagittaria*
»	II ($cd = phy + icc + iec + co + s$)...........	» *Campanula*
»	III ($cd = 1/2\ phy + icc + iec + co + s$)........	» *Samolus*
»	IV ($cd = iec + co + s$	» *Hypericum*
»	V ($cd = co + s$)...........................	» *Plumbago*
»	VI ($cd = s$)................................	» *Medicago*

Dixième groupe : Mêmes formules des Mégarchétypes. Sont seuls représentés :

Mégarchétype II : Famille du *Tribulus* Mégarchétype VI : Famille du *Pisum*

Onzième groupe :

Mégarchétype	I :	Pas encore représenté	Mégarchétype IV :	Famille du *Drosera*
»	II :	Famille du *Sagina*	» V :	» *Armeria*
»	III :	» *Corema*	» VI :	» *Ervum*

Douzième groupe : Pas encore représenté.

Treizième groupe : Sont seuls représentés les Mégarchétypes suivants :

Mégarchétype III, avec *Ligustrum*, irrégulier;
» V, avec *Chelidonium*, irrégulier;
» VI : Famille du *Fumaria*.

Quatorzième groupe : Seul représenté le Mégarchétype III, avec *Apium*, irrégulier.

Quinzième groupe : Seuls représentés les deux Mégarchétypes suivants :

Mégarchétype V, avec *Chelidonium*, irrégulier;
» VI : Famille du *Lens*.

Seizième groupe : Seul représenté le Mégarchétype V, avec *Chelidonium*, irrégulier.

III. — *Troisième période* (Les lois s'appliquent à *cc*, cellule petite-fille de l'œuf). Dix-septième à vingt-quatrième groupes.

1° Tétrade *troisième* en A_1 ou A_2 (série A″) : Dix-septième groupe embryogénique.
2° Tétrade *troisième* en B_1 ou B_2 (série B″) : Dix-huitième groupe.
3° Tétrade *troisième* en C_1 ou C_2 (série C″) :

Tétrade *quatrième* en A (sous-série *a*″).	Tétrade 4ᵉ en A_1 :	Dix-neuvième	groupe
	» A_2 :	Vingtième	»
Tétrade *quatrième* en B (sous-série *b*″).	» B_1 :	Vingt-et-unième	»
	» B_2 :	Vingt-deuxième	»
Tétrade *quatrième* en C (sous-série *c*″).	» C_1 :	Vingt-troisième	»
	» C_2 :	Vingt-quatrième	»

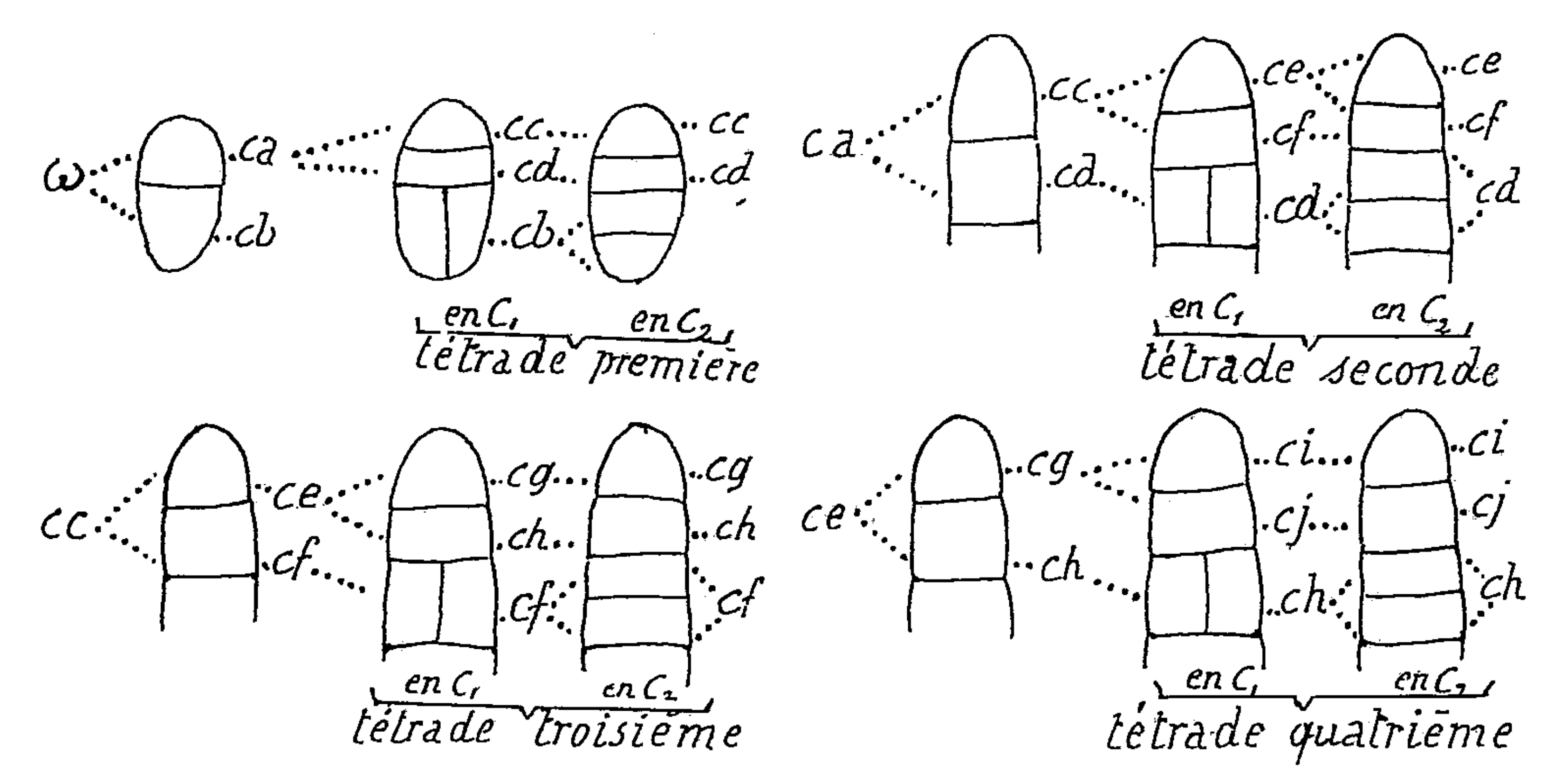
Les formules des Mégarchétypes s'établissent d'après les destinées de *cf*, cellule-fille inférieure de *cc*.

Dans cette 3ᵉ période les seuls représentants jusqu'ici observés sont. — Le *Trigonella*, du 17ᵉ groupe, Mégarchétype II. — Le *Cicer* (irrégulier) du 18ᵉ groupe avec tétrade 3ᵉ en B_1, du 19ᵉ groupe avec tétrade 3ᵉ en C_1, du 21ᵉ groupe avec tétrade 4ᵉ en B_1; dans tous les cas Mégarchétype VI. — L'*Argemone* du 21ᵉ groupe avec tétrade 3ᵉ en C_2 et 4ᵉ en B_1, Mégarchétype IV. — L'*Hypecoum* (irrégulier) du 21ᵉ groupe avec tétrade 4ᵉ en B_1 et du 23ᵉ groupe avec tétrade 4ᵉ en C_1, Mégarchétype IV.

IV. — *Quatrième période* (Les lois s'appliquent à *ce*, arrière-petite-fille de l'œuf). Vingt-cinquième à trente-deuxième groupes.

Les formules des Mégarchétypes s'établissent d'après les destinées de *ch*, cellule-fille inférieure de *ce*.

Le *Corydalis* (irrégulier) est jusqu'ici le seul représentant connu de cette période; il se range dans le 29ᵉ groupe avec tétrade 1ʳᵉ, 2ᵉ, 3ᵉ et 4ᵉ en C_1, 5ᵉ en B_1; Mégarchétype V.



Signification des lettres désignant les blastomères constitutifs des tétrades aux quatres premières périodes.

Tout le dispositif qui précède se rapporte à la première partie, la plus importante, du système embryogénique, une deuxième partie vient s'y ajouter qui comprend l'histoire de chacune des familles auxquelles a conduit la première. On peut donner à cette histoire le mode de présentation

ci-après, qui, par de nouvelles divisions et subdivisions, conduira automatiquement à l'unité systématique, au taxum du système, autrement dit au type embryonomique de base, différant de tous les autres par des caractères particuliers de plus ou moins grande valeur.

Histoire particulière de la famille embryogénique.

I. Reproduction du « Tableau récapitulatif des lois du développement » de l'Archétype ou de tout autre type représentatif de la famille.

I. Détermination des différents types qui se rattachent à l'Archétype, basée sur les formules du tableau récapitulatif :

1. Types qui reproduisent exactement le tableau de l'Archétype sans modifications des formules.
2. Types qui se distinguent par modifications des formules :

A la deuxième génération, tétrade *première* :

— en A_1, B_1 ou C_1.......................... PROARCHÉTYPES (*Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1536-2045)

— en A_2, B_2 ou C_2.	Modifications dans les lois de l'Archétype	Dans les lois des origines et destinées des blastomères.......	SOUS-ARCHÉTYPES (*Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2481)
		Dans les lois du nombre et disposition des blastomères.......	TYPES SECONDAIRES OU DÉRIVÉS (*Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2481)
	Modifications par superposition d'Archétypes ou Sous-archétypes.		TYPES PAR SUPERPOSITION (*Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2650)
	Modifications par irrégularités plus ou moins bien définies.........		TYPES IRRÉGULIERS (*Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3167)

Les types irréguliers peuvent ensuite être subdivisés d'après leurs degrés d'irrégularité; les autres d'après les caractères tirés des formules des lois du développement. A remarquer que les formules des tableaux des lois des types par superposition sont empruntées aux tableaux des superposants, ce qui a pu faire écrire que ces types ne possédaient pas de lois propres du développement.

On peut donner, à titre d'exemple d'application de cette deuxième partie du système, le mode de répartition, au sein de la famille du *Senecio*, des types embryonomiques qui en font partie (en désignant ces types uniquement par le nom générique de la plante).

Famille embryogénique du *Senecio* : 1. Types conformes à l'Archétype : *Urtica*, *Malva*, par exemple. — 2. Proarchétypes : *Tilia*, *Lycopsis*, par exemple. — 3. Sous-archétypes : *Oxalis*, *Houttuynia*, par exemple. — 4. Types secondaires ou dérivés : toutes les Composées avec trois assises sous-épidermiques à *pco*, avec deux assises d'*iec* à *n*; avec suspenseur filamenteux plus ou moins allongé développé aux dépens de *p* [*voir* J. Vernin (2)]. — 5. Types par superposition : *Claytonia*, *Polygala*, par exemple. — 6. Types irréguliers : *Lamium*, *Valerianella* (avec tétrades en A_1 et A_2), *Leycesteria*.

Entreprendre l'histoire de chacune des familles embryogéniques qui ont été distinguées, c'est certainement faire œuvre fort prématurée. Le dispositif dont il vient d'être fait état n'est qu'un grossier schéma; il n'est pas possible pour le moment d'entrer dans de plus grands détails.

Il faut examiner un très grand nombre d'espèces de manière à réunir assez d'éléments pour permettre, dans chaque cas, de se livrer à un travail assez complet d'embryologie comparée, mettant en lumière tous rapports rationnels nécessaires à l'établissement d'une méthode naturelle solidement affermie de classification.

Certainement la tâche à accomplir demandera plusieurs générations de chercheurs car elle s'annonce immense et, de plus, hérissée de difficultés. Avec d'Arcy W. Thompson [3] on est en droit de rappeler que les problèmes du développement sont « de la plus formidable complexité ». On peut même ajouter inextricables. Mais notre curiosité scientifique trouve précisément, dans ces difficultés, un puissant stimulus. La fécondité du sujet a déjà été nettement démontrée; notre confiance dans le succès des futures recherches reste entière.

(1) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 2e fasc., Hermann, 1939, Paris, p. 81 à 82; *La cinématique de la vie*, s. d., Flammarion, Paris, p. 62 et 63.

(2) J. Vernin, Développement du sac emb., de l'alb. et de l'emb. chez les Composées *Thèse Doct. Univ.* (*Pharmacie*), Paris, 1952].

(3) R. Souèges, *Les lois du développement*, Hermann, 1937, Paris, p. 88.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Promenade symétrique au hasard.* Note (*) de M. **Lawrence Shepp**, transmise par M. Maurice Fréchet.

On donne des conditions sur le comportement à l'infini d'une f. de r. symétrique, équivalentes à la transitivité de la promenade au hasard correspondante engendrée par F. Si une promenade symétrique au hasard dans les cas d'une ou de deux dimensions a des pas plus petits qu'une promenade au hasard récurrente unimodale, elle doit être récurrente. Un contre-exemple assez difficile à établir montre que l'unimodalité est nécessaire.

Soient $X_1, X_2, \ldots, X_n, \ldots$ des variables aléatoires (v. a.) indépendantes avec la même fonction de répartition (f. de r.) F. Si $S_n = X_1 + X_2 + \ldots + X_n$ tend vers $\pm\infty$ p. p., F est dite *transitoire*; dans le cas contraire, $\liminf |S_n| = 0$ p. p. et F est dite *récurrente.*

Théorème 1. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction de répartition symétrique soit transitoire est que*

$$\int_1^\infty \left\{ \int_0^t x \left(\sum_{n=0}^\infty F(2(n+1)t - x) - F(2nt + x) \right) dx \right\}^{-1} dt < \infty.$$

C'est une condition sur le comportement à l'infini de la f. de r.

Auparavant ([1]), des conditions avaient été données en termes de la transformée de Fourier-Stieltjes de F. La condition précédente est assez difficile à vérifier, même dans les cas les plus simples. Pour une classe de f. de r. suffisamment lisses, y compris la classe unimodale, il est possible d'établir la condition bien plus simple qui suit.

Définition. — Une f. de r. est *convexe à l'infini* s'il existe deux nombres a et b tels qu'elle soit convexe (d'au-dessous) pour $x < a$ et convexe (d'au-dessus) pour $x > b$.

Théorème 2. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction de distribution symétrique, convexe à l'infini soit transitoire est que l'intégrale*

$$\int_1^\infty \left\{ \int_0^t x(1 - F(x))\, dx \right\}^{-1} dt \tag{1.1}$$

soit finie.

D'après Birnbaum ([2]), si $F(x) \leq G(x)$ pour $x > 0$, F, G symétriques, nous dirons que F est *moins pointue* (*peaked*) que G autour de l'origine, et écrirons $F < G$.

Théorème 3. — *Soient* F *et* G *deux fonctions de répartition symétrique,* F *convexes à l'infini. Si* $F < G$, *alors récurrence de* F *entraîne récurrence de* G.

Si l'on enlève la restriction sur la convexité de F, le théorème n'est

plus vrai; c'est-à-dire, il y a une suite de v. a. indépendantes $\{X_k\}$ et une autre suite de v. a. indépendantes $\{Y_k\}$ telles que :

1° $\operatorname{sgn} X_k = \operatorname{sgn} Y_k$, $|Y_k| \leqq |X_k|$ partout;

2° X_k ont F pour f. de r., et F est récurrente, c'est-à-dire

$$\liminf |X_1 + \ldots + X_n| = 0 \quad \text{p. p;}$$

3° Les Y_k ont G pour f. de r., et G est transitoire, c'est-à-dire

$$|Y_1 + \ldots + Y_n| \to \infty \quad \text{p. p.}$$

En effet, on peut choisir les variables aléatoires telles que

$$P\{X_k = -2^{n^3}\} = P\{X_k = 2^{n^3}\} = \frac{1}{2^{n^3}} 2^n n^2 \qquad (n \geqq 3),$$

$$P\{X_k = 0\} = 1 - 2\sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{2^{n^3}} 2^n n^2$$

et $Y_k = \theta_k X_k$, où toutes les v. a. X_k et θ_n sont indépendantes et les v. a. θ_n sont distribuées uniformément sur l'intervalle (0, 1).

Dans la démonstration des théorèmes précédents on utilise la forme suivante de la caractérisation de Khinchine ([3]) des f. de r. unimodales :

THÉORÈME 4. — *La v. a.* Y *a une distribution unimodale si, et seulement si, il y a une v. a.* Y' *avec* $\mathcal{L}(Y) = \mathcal{L}(Y')$ *telle que* $Y' = X\,\theta$, *où les v. a.* X *et* θ *sont indépendantes et* θ *est distribuée uniformément sur l'intervalle* (0, 1). *De plus, la distribution uniforme est la seule à posséder cette propriété.*

Nous allons maintenant étendre ces résultats au cas de deux dimensions.

Définition. — Dans le cas de deux dimensions, si R est un rectangle centré à l'origine à côtés parallèles aux axes de coordonnées, et si $F\{R\} \leqq G\{R\}$ pour tout R, nous dirons que F est *moins pointue* que G autour de l'origine et écrirons $F < G$. Si en tant que mesures, F et G sont symétriques par rapport aux axes de coordonnées, la définition devient $F(x, y) \leqq G(x, y)$ pour tout $x > 0$ et $y > 0$.

THÉORÈME 5. — *Soient* F *et* G *des fonctions de répartition à deux variables, symétriques,* F *unimodale. Si* $F < G$, *alors la récurrence de* F *entraîne la récurrence de* G.

Ici F est dite unimodale s'il y a un vecteur aléatoire (X, Y) à loi F telle que $(X, Y) = (X_1\,\theta_1, Y_1\,\theta_2)$ où (θ_1, θ_2) et (X_1, Y_1) sont indépendentes, et (θ_1, θ_2) est distribuée uniformément sur le carré unité.

Le problème discuté ci-dessus n'a de sens que dans le cas de v. a. à une ou à deux dimensions. Car, dans le cas de v. a. à plus de deux dimensions, il n'y a pas de promenade au hasard récurrentes.

(*) Séance du 28 août 1961.

([1]) CHUNG et FUCHS, *Amer. Math. Soc.*, Memoir 6.

([2]) Z. W. BIRNBAUM, *Ann. Math. Stat.*, 19, 1948.

([3]) GNEDENKO et KOLMOGOROV, *Limit Distributions of Sums of Independent Random Variables*, Addison Wesley, 1954.

COUCHES MINCES. — *Préparation de couches minces semi-conductrices d'arséniure de gallium.* Note (*) de M. **Santo Martinuzzi**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Introduction. — Pour réaliser des héliopiles de grande surface et en couches minces, avec un matériau susceptible de présenter un grand rendement de conversion pour la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique, nous avons choisi l'arséniure de gallium. Ce choix nous a été dicté notamment par les travaux de H. J. Loferski et R. E. Halsted ([1]), ([2]).

1. *Situation du problème.* — La préparation des couches minces d'arséniure de gallium par évaporation thermique sous vide présente de sérieuses difficultés provenant d'une différence très accusée entre les tensions de vapeur des éléments constituants. En effet, le gallium fond à 29,75°C et son point d'ébullition est à 1983°C, tandis que l'arsenic se sublime dès 400°C. La figure 1 illustre cette différence : elle représente les tensions de vapeur des éléments constituants et celle de l'alliage (en supposant que la phase vapeur est uniquement constituée d'arsenic) en fonction de l'inverse de la température ([3]), ([4]).

Dans de telles conditions, l'évaporation directe du composé est impossible; l'évaporation alternative des éléments constituants en proportions stœchiométriques, suivie de recuits, ne donne pas de bons résultats parce que l'arsenic se sublimant sous vide élevé dès 250°C et se propageant alors dans toutes les directions, il est très difficile de recevoir sur le support une quantité déterminée de cet élément.

C'est pourquoi nous avons adopté la méthode qui avait permis à K. G. Günther de réaliser des couches minces de InAs dont la préparation pose des problèmes très voisins ([5]).

Cette méthode consiste à évaporer un très large excès d'arsenic et à porter le support à une température telle que le composé qui s'y dépose ne subisse aucune altération, tandis que l'arsenic non associé au gallium est réévaporé. Pour un domaine de température convenable défini par la figure 1, seul le composé stœchiométrique se condense sur le support.

2. *Dispositif expérimental.* — L'appareillage et les dispositifs de mesure ont déjà été décrits ([6]), ([7]). Le support où se fait la condensation est en contact avec une plaque de cuivre qui peut se déplacer verticalement dans l'enceinte vidée et venir ainsi au contact d'un four ou d'un réfrigérant.

La température du support peut alors varier entre — 150 et + 500°C.

Le gallium utilisé est spectroscopiquement pur tandis que le taux de pureté de l'arsenic est de 99,99 %.

3. *Résultats.* — Nous avons constaté que l'intervalle de température compris entre + 150 et + 300°C était le plus convenable. La figure 2 donne la variation de la conductibilité électrique en fonction de la tempé-

rature pour différentes couches, tandis que la figure 3 compare la transmission infrarouge de l'une des couches, à la courbe obtenue à partir du

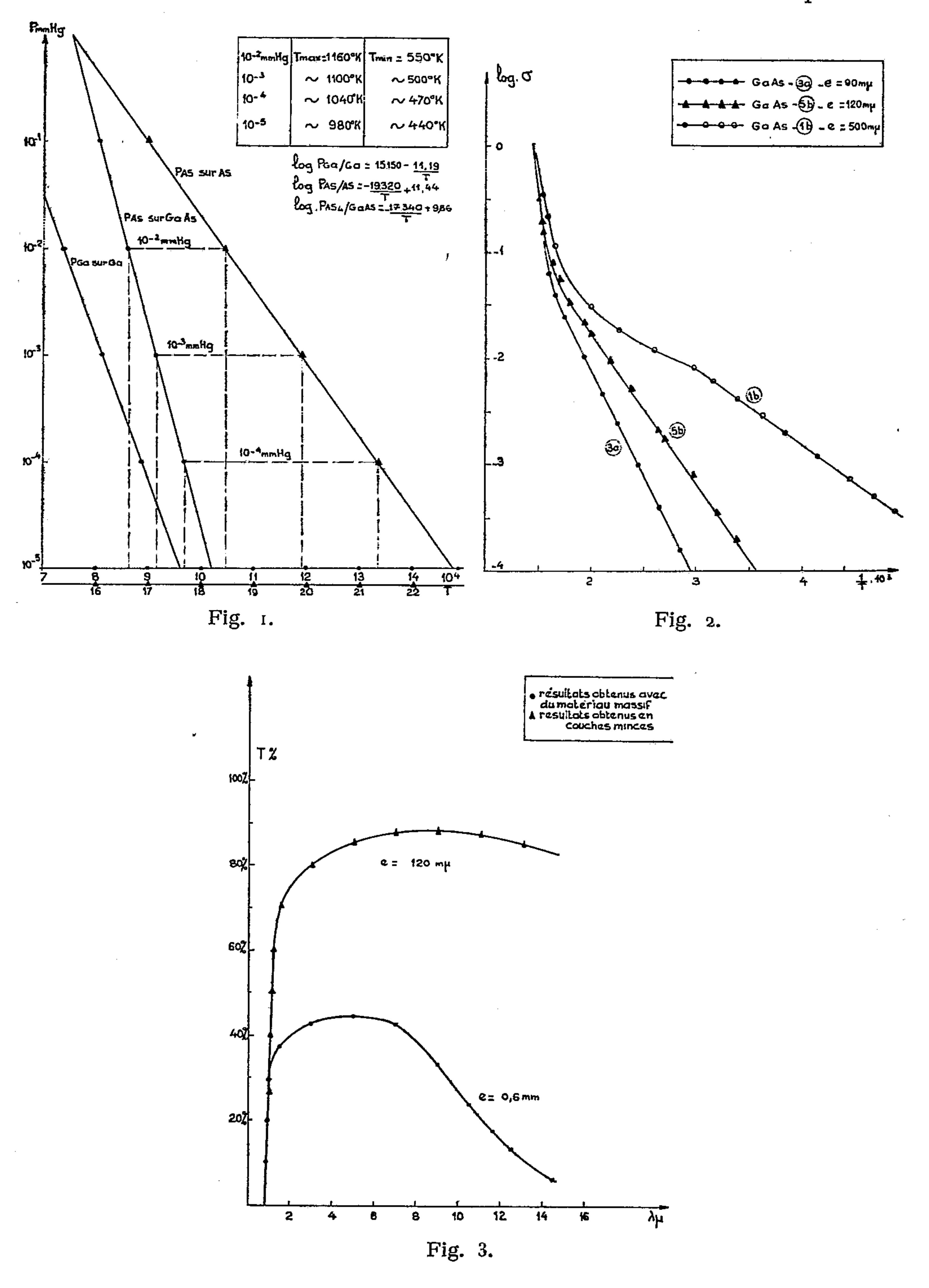


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

composé massif ([8]), pour une épaisseur de 0,6 mm. Les valeurs faibles des conductibilités sont dues beaucoup plus au « trapping » des porteurs

de charge qu'à une très haute pureté du composé. Les mesures d'effet Hall sont alors difficiles et peu reproductibles.

Aussi nous essayons actuellement d'améliorer la structure des couches minces obtenues afin d'obtenir un matériau susceptible d'applications photoélectriques.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) H. J. LOFERSKI, *J. Appl. Phys.*, 27, n° 7, 1956, p. 777.
(2) R. E. HALSTED, *J. Appl. Phys.*, 28, n° 10, 1957, p. 1131.
(3) G. RANC, Rapport C. E. A., n° 1117, 1959.
(4) T. RENNER, *Solid State Physics*, 1, 1960.
(5) K. G. GÜNTHER, *Z. Naturf.*, 13 *a*, n° 12, 1958.
(6) S. MARTINUZZI, *J. Phys. Rad.*, 22, n° 4, 1961, p. 247.
(7) S. MARTINUZZI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1314.
(8) R. BARRIE, F. A. CUNNELL, J. T. EDHOND et I. M. ROSS, *Physica*, 20, n° 11; Amsterdam conférence semiconductors, 1954.

(*Laboratoire de Physique du Solide en Couches Minces, Faculté des Sciences, Alger.*)

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Sur l'origine de l'ionisation observée dans les tubes de choc à soufflage magnétique.* Note (*) de M. **Michel Cloupeau**, transmise par M. Joseph Pérès.

Diverses observations effectuées sur les tubes de choc à soufflage magnétique, en particulier au cours de l'étude de la réflexion des ondes de choc [1], montrent que dans de nombreux cas, l'émission lumineuse intense observée derrière les ondes incidentes ne peut pas provenir de l'ionisation du gaz par effet thermique au passage de l'onde de choc, et doit donc provenir de l'ionisation produite par la décharge électrique elle-même.

Pour expliquer la propagation dans le tube de l'ionisation produite par l'étincelle, on peut supposer que le plasma de décharge lui-même est projeté loin des électrodes. Pour vérifier expérimentalement cette hypothèse, nous avons utilisé un tube dans lequel on maintient initialement entre les électrodes un gaz de nature différente de celui qui remplit le reste du tube : l'étude spectrographique de la lumière émise derrière l'onde de choc permet alors de déterminer jusqu'où s'étend le plasma de décharge.

Le dispositif employé est schématisé figure 1 : deux gaz différents G_1 et G_2 sont introduits aux extrémités d'un tube en H de 20 mm de diamètre intérieur, et pompés en permanence au niveau du tore P placé à 25 mm de la paire d'électrodes E_1. Lorsque la vitesse du gaz G_2 dans la direction E_2P est suffisamment élevée, la diffusion des molécules du gaz G_1 dans la direction PE_2 n'est plus observable; le gaz G_2 reste pur entre le tore de pompage et la paire d'électrodes E_2.

On peut également choisir la vitesse du gaz G_1 pour que le gaz G_2 ne dépasse pas P, ou, au contraire, admettre un pourcentage important de gaz G_2 entre les électrodes E_1; dans ce dernier cas, le gaz G_1 joue seulement le rôle d'un « traceur » dans le gaz G_2.

Des décharges condensées de faible énergie entre les électrodes auxiliaires *a* et *b* permettent de vérifier par spectrographie l'efficacité de cette « méthode des débits multiples ». Les vitesses nécessaires pour éviter la diffusion d'un gaz dans l'autre sont suffisamment faibles par rapport à la célérité du son pour que la pression statique initiale soit pratiquement la même dans tout le tube, et correspondent à des déplacements négligeables des gaz pendant la durée des phénomènes lumineux à étudier.

Nos expériences ont porté sur les couples de gaz H_2-He et N_2-A, à des pressions initiales (p_0) comprises entre 0,5 et 10 mm Hg, et pour des tensions de charge des condensateurs (V) comprises entre 10 et 25 kV.

Les figures 2 et 3, qui sont un exemple des enregistrements obtenus, correspondent aux conditions suivantes :

Entre E_1 et P; gaz G_1 : hélium;

Entre E_2 et P; gaz G_2 : hydrogène;

$p_0 = 2$ mm Hg; $C = 1\,\mu F$; $V = 15$ kV; fréquence du courant oscillant de décharge : 300 kc.

La figure 2 représente l'évolution de l'émission lumineuse le long du tube de la figure 1 lorsqu'on déclenche les deux éclateurs e_1 et e_2, et la figure 3 est une partie du spectre correspondant, qui est résolu dans l'espace mais non dans le temps. La comparaison de ces deux figures

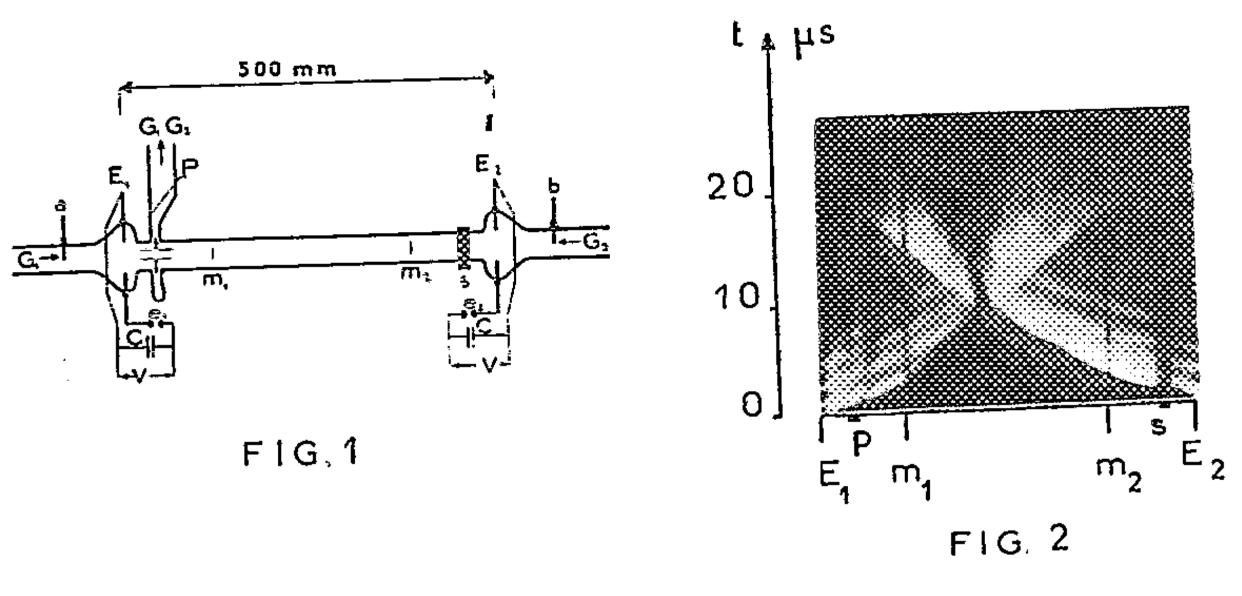


FIG. 1

FIG. 2

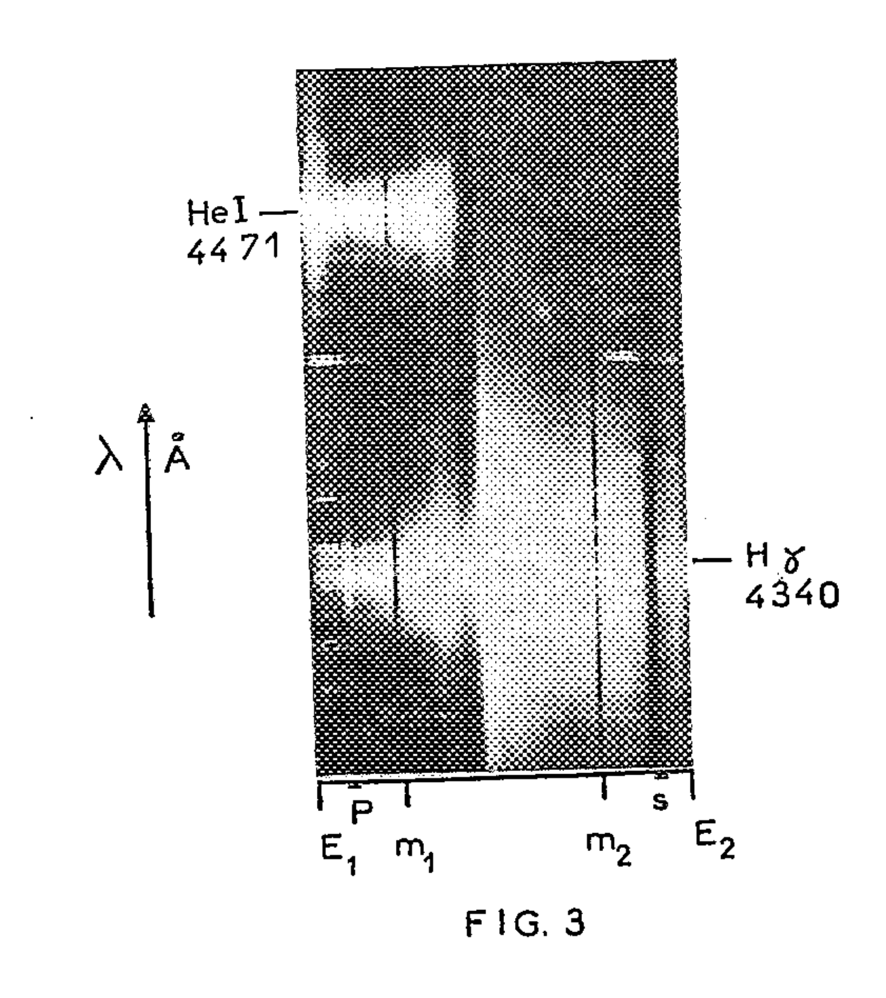


FIG. 3

montre que l'émission des raies de l'hélium est intense jusqu'à l'extrême limite de la zone lumineuse qui suit l'onde de choc issue de E_1. De plus, si l'on déclenche uniquement l'éclateur e_1, les raies de l'hélium apparaissent sur toute la longueur du tube, alors qu'elles n'apparaissent évidemment pas entre E_2 et P lorsqu'on déclenche uniquement l'éclateur e_2. Ceci montre bien que le tube de choc fonctionne en partie comme un canon à plasma.

Les mêmes séries d'enregistrements effectuées dans diverses conditions expérimentales mettent en évidence l'importance du plasma de décharge dans le cas où l'aspect des phénomènes lumineux observés sur les miroir-

grammes semblerait permettre d'attribuer un rôle prépondérant à l'ionisation par effet thermique :

a. L'émission lumineuse produite par effet thermique peut être importante derrière les ondes réfléchies tout en restant faible derrière les ondes incidentes; il convient alors de ne pas attribuer à un effet de relaxation le décalage qu'on observe entre le front de l'onde de choc incidente et le front de la zone lumineuse qui le suit, zone dont l'ionisation provient en fait de la présence du plasma de décharge;

b. Pour des pressions p_0 suffisamment faibles et des tensions V suffisamment élevées, l'épaisseur de la zone comprise entre le front de l'onde de choc et le front du jet de plasma de décharge devient négligeable. Les phénomènes lumineux observés sur les miroirgrammes sont alors analogues à ceux qu'on obtiendrait dans le cas où le temps de relaxation pour l'ionisation du gaz par effet thermique serait négligeable, mais en raison de la présence du plasma de décharge sur le front même de l'onde incidente, il n'existe en réalité aucune zone, même étroite, où l'on puisse appliquer les relations classiques de Rankine-Hugoniot au calcul de la température et de la densité électronique du gaz derrière le front de l'onde. Cette disparition progressive de la zone comprise entre les fronts de l'onde de choc et du jet de plasma lorsqu'on diminue p_0, signifie qu'une partie plus ou moins importante du gaz G_2 reste en arrière du front du jet de plasma. Nos expériences n'indiquent pas actuellement de façon certaine quel est le processus dominant d'interpénétration des gaz; certaines observations permettent cependant de supposer, à titre d'hypothèse de travail, que le front du jet de plasma est traversé par de multiples éléments de volume du gaz G_2 dont l'ionisation et la température peuvent rester longtemps très différentes de celles du plasma de décharge qui les entoure.

Nos expériences montrent en tout cas que, sauf pour des pressions p_0 relativement élevées, le plasma de décharge est projeté très loin des électrodes. La majorité des expériences réalisées par d'autres auteurs sur les tubes de choc à soufflage magnétique ayant été effectuées à des pressions initiales faibles, il semble que dans de nombreux cas, aussi bien pour les tubes en T que pour d'autres géométries et modes d'excitation, le rayonnement observé ait été produit principalement par le plasma de décharge et non par l'ionisation due au passage de l'onde de choc.

(*) Séance du 28 août 1961.

(1) M. Cloupeau, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 918.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Tensions non hydrostatiques dans une planète gravitante.* Note de M. **Georges Jobert**, présentée par M. Jean Coulomb.

Calcul des tensions non hydrostatiques dans l'hypothèse où la planète s'est constituée par capture de particules solides identiques. Cas simple où la loi de densité ne change pas quand le rayon extérieur augmente. Valeur de la tension différentielle maximale pour la Lune.

Si toutes les propriétés physiques en un point d'une planète élastique gravitante ne sont fonction, à un instant donné, que de la distance de ce point au centre de la planète, les équations d'équilibre montrent que la tension radiale R est une tension principale et que les tensions horizontales sont égales; soit S leur valeur. Une seule équation lie ces fonctions à la force de gravité. Pour calculer les tensions principales on doit donc introduire une hypothèse supplémentaire : la plus simple, et la seule utilisée en pratique, est que le milieu est en équilibre hydrostatique, les trois tensions principales étant égales.

On peut introduire des relations supplémentaires entre les tensions en considérant leur évolution dans l'hypothèse où la planète croît par capture de particules. On peut imaginer qu'à un instant donné une couche infinitésimale vient se déposer à la surface de la planète, puis par un processus que nous ne chercherons pas à décrire, finit par se solidariser avec le reste de la planète et acquiert simultanément une certaine rigidité et des tensions élastiques. Le reste de la planète est perturbé par la présence de la couche. En toute rigueur il faudrait tenir compte de phénomènes thermodynamiques très complexes : la perte d'énergie gravitationnelle des particules tombant sur la planète doit se traduire par leur échauffement; la couche superficielle perturbe les échanges thermiques de la planète avec l'espace environnant... Dans une première étape nous négligerons complètement ces phénomènes.

Dans ces conditions la seule perturbation à considérer est la création de tensions à la base de la nouvelle couche superficielle. La planète est déformée et les tensions internes sont modifiées. Nous admettrons que les tensions subies par une molécule à la fin de la déformation sont composées des tensions subies dans la position initiale et d'un accroissement dû au déplacement et lié à lui par les classiques formules de Hooke. Ceci introduit une nouvelle limitation : le milieu doit être supposé *isotrope.* Comme l'a montré Murnaghan, ceci implique qu'il était initialement en équilibre hydrostatique. Nous devrons donc supposer que la couche superficielle de la planète est sous pression hydrostatique (nulle si la surface est libre).

Les tensions principales sont des fonctions de deux variables : la distance r de la molécule au centre de la planète et le rayon extérieur x de celle-ci. Les équations d'évolution fournissent deux nouvelles relations entre les

tensions et la densité d'une molécule intérieure. En éliminant les tensions entre l'équation d'équilibre et les équations d'évolution on obtient une équation d'évolution liant les paramètres élastiques (rigidité μ, incompressibilité k) et la densité ρ.

La solution ne peut être développée davantage si l'on n'introduit pas l'hypothèse que le milieu a une certaine équation d'état, autrement dit que l'incompressibilité k et la rigidité μ sont des fonctions connues de la densité (la planète étant supposée chimiquement et minéralogiquement homogène). Cette étude sera décrite en détail par ailleurs. Nous nous bornerons ici à signaler les résultats obtenus dans un cas relativement simple : celui où la *loi de variation de la densité en fonction de la profondeur ne change pas de forme quand le rayon extérieur croît.*

Si la rigidité est nulle, la planète est en équilibre hydrostatique et la loi de densité a la forme

$$\rho=\rho_1\frac{f(r)}{f(x)}, \qquad f(r)=(mr)^{-\frac{1}{2}}\mathrm{J}_{\pm\frac{1}{2}}(mr), \qquad m^2=\frac{4\pi\mathrm{G}\rho_1^2}{k_1}$$

J étant une fonction de Bessel, G la constante de Newton, l'indice 1 correspondant aux valeurs superficielles. On retrouve bien la loi de Legendre si la loi est valable jusqu'au centre. L'incompressibilité croît comme le carré de la densité.

Si la rigidité n'est pas nulle, et reste, comme la densité et l'incompressibilité, constante en surface, on a dans la même hypothèse sur la forme de ρ :

$$f(r)=1-\frac{m^2r^2}{6}+\frac{m^4r^4}{120}(1+e)-\frac{m^6r^6}{5\,040}\left(1+\frac{71}{45}e+\frac{34}{5}e^2\right)+\ldots \qquad \text{avec} \quad e=\frac{16\mu_1}{27k_1}.$$

L'équation d'état est

$$k=k_1\left(\frac{\rho}{\rho_1}\right)^2+\frac{8}{9}\mu_1\left(\frac{\rho}{\rho_1}-1\right)+\frac{2(10-9e)}{27}\mu_1\left(\frac{\rho}{\rho_1}-1\right)^2+\mathrm{O}(\rho-\rho_1)^3,$$

$$\mu=\mu_1\left(\frac{\rho}{\rho_1}\right)^2-\frac{3e}{2}\mu_1\left(\frac{\rho}{\rho_1}-1\right)+\mathrm{O}(\rho-\rho_1)^2.$$

La différence des tensions principales est

$$\mathrm{R}-\mathrm{S}=-2\mu_1\frac{m^4r^2}{135}(x^2-r^2)\left[1-\frac{23}{210}m^2r^2\left(1+\frac{57e}{92}\right)+\frac{23}{90}m^2x^2\left(1-\frac{63e}{92}\right)+\mathrm{O}(m^4x^4)\right].$$

La pression radiale (— R) est toujours supérieure à la pression horizontale (— S). La tension différentielle est nulle au centre et en surface.

Elle atteint son maximum au voisinage de la profondeur 0,3 x.

Application au cas de la Lune. — Nous prendrons : densité superficielle $\rho_1 = 3{,}3$ g/cm^3; $k_1/\rho_1 = 50$ (km/s)^2, valeur obtenue par Birch pour le manteau terrestre au-dessous de 700 km; coefficient de Poisson superficiel 1/4 d'où $e = 16/45$ et $\mu_1 = 0{,}99.10^{12}$ C.G.S. Alors $m^2 = 5{,}529.10^{18}$ et, comme $x = 1738$ km, $m^2 x^2 = 0{,}167$.

La tension différentielle maximale est $1{,}055.10^{-4}\,\mu_1$, soit $1{,}04^{-4}.10^8$ C.G.S.,

environ 5 fois la valeur correspondant d'après Jeffreys à l'ellipticité de la Lune. Elle est obtenue à une profondeur de 0,295 x soit 512 km.

Plus le rayon de la planète est grand, plus les termes d'ordre supérieur prennent de l'importance et le développement précédent devient alors insuffisant. Pour une planète de 6 000 km de rayon par exemple, on aurait $m^2x^2 = 2$. Si l'on admet que la formule permet au moins de donner un ordre de grandeur de la tension différentielle, on trouve alors pour cette dernière : $9.10^{-3}\,\mu_1$ ou 9.10^9 C. G. S.

(*Institut de Physique du Globe, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équations pour les valeurs moyennes des températures ou des concentrations.* Note (*) de M. **Éli Ruckenstein**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Dans la plupart des problèmes qui regardent le transfert de chaleur ou de masse il est important de connaître la manière dont certaines valeurs moyennes des températures ou des concentrations [par exemple, les valeurs moyennes définies par les équations (3 *a*) et (3 *b*) dans le cas d'un fluide qui s'écoule dans un tube] dépendent d'une série de paramètres (distance, temps). Ces valeurs moyennes peuvent être calculées après la résolution (pour des conditions initiales et à la limite données) de l'équation que la température ou bien la concentration satisfait. Au lieu de procéder ainsi, il est quelquefois possible, en utilisant certaines approximations, de transformer les équations aux dérivées partielles, dans lesquelles apparaissent les valeurs locales des températures ou des concentrations, en des équations où figure une des valeurs moyennes qui nous intéressent.

Dans ce qui suit, nous examinerons la transformation des équations locales en des équations dans lesquelles apparaissent, soit la valeur moyenne de mélange (average of mixing) définie par (3 *a*), soit la valeur moyenne sur section définie par (3 *b*), pour le cas d'un fluide en écoulement laminaire dans un tube dont la paroi est perméable pour les deux constituants du fluide qui diffusent en sens inverse. Une telle situation peut être rencontrée dans le cas de la rectification d'un mélange binaire. L'interface se comporte dans ce cas comme une paroi perméable. Nous supposons nulles les composantes normale et tangentielle de la vitesse à la paroi.

La concentration c du constituant qui nous intéresse satisfait l'équation

$$(1)\qquad r\frac{\partial c}{\partial t}+ur\frac{\partial c}{\partial x}=\mathrm{D}\frac{\partial r\dfrac{\partial c}{\partial r}}{\partial r};\qquad u=2u_m\left(1-\frac{r^2}{\mathrm{R}^2}\right),$$

où r représente la distance à l'axe du tube, x la distance au lieu d'entrée du fluide dans le tube, u la vitesse, u_m la vitesse moyenne, D le coefficient de diffusion et R le rayon du tube.

En multipliant l'équation (1) par $2\pi\,dr$ et en intégrant entre o et R, nous obtenons

$$(2)\qquad \frac{\partial c'_m}{\partial t}+u_m\frac{\partial c_m}{\partial x}=\frac{2\mathrm{D}}{\mathrm{R}}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=\mathrm{R}}$$

ou

$$(3\,a)\qquad \pi\mathrm{R}^2u_m c_m=\int_0^{\mathrm{R}}2\pi ruc\,dr$$

et

$$(3\,b)\qquad \pi\mathrm{R}^2c'_m=\int_0^{\mathrm{R}}2\pi rc\,dr.$$

Définissons deux coefficients de transfert de masse k et k' et deux longueurs l et l' par les équations

$$(4\,a)\qquad k(c_i - c_m) = \mathrm{D}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=\mathrm{R}};$$

$$(4\,b)\qquad k'(c_i - c'_m) = \mathrm{D}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=\mathrm{R}},$$

$$(5\,a)\qquad l\frac{\partial c_m}{\partial x} = c'_m - c_m;$$

$$(5\,b)\qquad l'\frac{\partial c'_m}{\partial x} = c'_m - e_m,$$

où c_i représente la valeur de c pour $r = \mathrm{R}$.

Dans le cadre des approximations de calcul utilisées dans cette Note, les coefficients k, k' et les longueurs l et l' sont constantes. C'est le motif qui nous a déterminé à introduire ces grandeurs.

En utilisant les expressions (4) et (5), l'équation (2) peut être transcrite sous les deux formes suivantes :

$$(6\,a)\qquad \frac{\partial c_m}{\partial t} + u_m\frac{\partial c_m}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t}l\frac{\partial c_m}{\partial x} = \frac{2}{\mathrm{R}}k(c_i - c_m),$$

$$(6\,b)\qquad \frac{\partial c'_m}{\partial t} + u_m\frac{\partial c'_m}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}l'u_m\frac{\partial c'_m}{\partial x} + \frac{2}{\mathrm{R}}k'(c_i - c'_m).$$

Le premier terme du membre droit de l'équation (6 b) peut être interprété comme une diffusion axiale. Le produit $l'\,u_m$ qui apparaît dans ce terme est, du point de vue dimensionnel, une diffusivité axiale apparente et représente une grandeur similaire à la diffusivité axiale introduite par Taylor [1].

Les coefficients k et k' et les longueurs l et l' peuvent être calculés en utilisant les équations (4) et (5) après avoir résolu l'équation (1) pour les conditions à la limite respectives. Afin que les équations (6) représentent une simplification du problème initial il est nécessaire de calculer les grandeurs k, k', l et l' en introduisant certaines approximations dans l'équation (1). Dans cette Note, nous déterminons k, k', l et l' après avoir résolu l'équation (1) à l'aide des deux approximations suivantes (approximations satisfaisantes dans certaines conditions qui seront précisées) : *a*. $\partial c/\partial x$ est pratiquement indépendant de r; *b*. le profil des concentrations à un certain moment peut être approximé par celui qui est obtenu pour $\partial c/\partial t = 0$.

En utilisant les conditions à la limite

$$c = c_i \quad \text{pour } r = \mathrm{R} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad \text{pour } r = 0,$$

l'équation (1) conduit à

$$(7)\qquad c = c_i + \frac{2u_m}{\mathrm{DR}^2}\beta\left(\mathrm{R}^2\frac{r^2}{4} - \frac{r^4}{16} - \frac{3}{16}\mathrm{R}^4\right),$$

où l'on considère $\beta = \partial c_m/\partial x$ lorsqu'on évalue k et l et $\beta = \partial c'_m/\partial x$ lorsqu'on évalue k' et l'. (En procédant ainsi nous ne contrevenons pas à l'approximation a.) En utilisant les équations (4), (5) et (7) nous obtenons

$$(8) \qquad k = \frac{24}{11}\frac{D}{R}, \qquad k' = 3\frac{R}{D}, \qquad l = l' = \frac{3}{48}\frac{u_m R^2}{D}.$$

Précisons aussi les conditions dans lesquelles les approximations a et b sont satisfaisantes. On peut aisément démontrer, en partant de l'équation (7), que

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{\partial c'_m}{\partial x} + \frac{2 u_m R^2}{D}\frac{\partial^2 c'_m}{\partial x^2}\left(\frac{r^2}{4R^2} - \frac{r^4}{16R^4} - \frac{5}{48}\right).$$

Mettons

$$\frac{\partial c'_m}{\partial x} \approx \frac{\Delta c}{L} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 c'_m}{\partial x^2} \approx \frac{\Delta c}{L^2},$$

où L représente la distance dans laquelle a lieu une variation appréciable de c'_m. Alors, le terme qui contient $\partial^2 c'_m/\partial x^2$ est suffisamment petit en comparaison avec $\partial c'_m/\partial x$, et donc l'approximation a peut être utilisée si $(LD/R^2 u_m)$ est assez grand par rapport à l'unité. L'approximation b est satisfaisante si $\partial c/\partial t \approx \Delta c/\tau$ est suffisamment petit en comparaison avec $u\,(\partial c/\partial x) \approx u_m(\Delta c/L)$, c'est-à-dire si le temps τ dans lequel a lieu dans un point quelconque du système une variation appréciable de la concentration est assez grand par rapport au temps L/u_m.

En *conclusion*, il faut mentionner qu'il est possible de transformer l'équation locale (1) en des équations plus simples dans lesquelles apparaisse une des valeurs moyennes qui nous intéressent. Des méthodes similaires peuvent être utilisées aussi pour la résolution d'autres problèmes, que nous examinerons dans un travail *in extenso*.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) G. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, A 219, 1953, p. 186; A 223, 1954, p. 446; A 225, 1954, p. 473.

(*Institut Polytechnique, Bucarest.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Mullitisation de la zunyite étudiée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique.* Note (*) de M. **Guy Turco**, transmise par M. Louis Royer.

Détermination des constantes radiocristallographiques de la mullite issue de la zunyite de Béni-Embarek. Étude de la formation orientée de cette mullite au cours de la thermolyse de la zunyite : les rangées [001] de la mullite et [110] de la zunyite coïncident.

1. L'identité relative des rapports Al/Si égaux respectivement à 3/1 dans la mullite et à 2,73/1 dans la zunyite d'une part ([1]), la formation de la mullite à partir de la zunyite sans phase intermédiaire d'autre part ([2]), m'ont amené à rechercher s'il n'y a pas une éventuelle action d'orientation de la mullite par la zunyite.

2. *Étude radiocristallographique.* — 1° Les données actuelles concernant la mullite varient suivant l'origine des divers échantillons. J'ai donc commencé par établir les données radiocristallographiques de la mullite obtenue à partir de la zunyite de Béni-Embarek. Pour les paramètres de la maille de cette mullite, l'expérience donne les valeurs suivantes :

$a = 7,40_0$ Å [calculé d'après (200)],
$b = 7,64_7$ [» » (030)],
$c = 2,88_0$ [» » (001)].

La confrontation des résultats de ce travail avec ceux publiés récemment ([3]) est satisfaisante.

2° J'ai ensuite porté des monocristaux de zunyite à des températures choisies d'après les données de l'étude thermique ([2]); la méthode consiste pour chaque température de travail en une montée linéaire de la température (5°C/mn) suivie d'une trempe à l'air. Dans une première série d'expériences les cristaux ont été orientés goniométriquement de manière que l'axe de rotation soit la rangée [100], les rayons X étant normaux à cette direction. Dans ces conditions, j'ai obtenu les résultats suivants :

750°C : l'aspect extérieur des cristaux (formes géométriques, couleur) n'est pas modifié. Le radiogramme est dans son ensemble celui de la zunyite originelle. Toutefois j'ai observé un « brouillage » des taches correspondant aux plans de faible intensité.

800°C : les cristaux dont les formes géométriques n'ont pas changé, sont par contre devenus opaques et blancs. Le radiogramme est toujours celui de la zunyite originelle, mais j'ai remarqué l'apparition discrète d'anneaux complets de la mullite. Ces anneaux ne sont pas d'un noircissement uniforme, mais montrent des noircissements plus intenses dans certains secteurs. En plus, sur la ligne équatoriale du radiogramme les taches correspondant à (120), (001), (002) de la mullite ont tendance à

s'étaler en arc de part et d'autre de la ligne équatoriale. Cet aspect intermédiaire entre le cliché de poudre et le cliché de cristal tournant est l'indication d'une texture.

850°C : l'effet de texture est plus développé; il y a encore permanence du spectre de la zunyite.

880°C : les taches correspondant au spectre de la zunyite sont très faibles; par contre, les secteurs à noircissement renforcé et les taches étalées sont bien affirmés.

1300°C : le radiogramme est devenu un radiogramme de poudre classique; le caractère de texture n'y est pratiquement plus observable. Les formes extérieures des cristaux de zunyite sont toujours conservées, mais ces cristaux sont devenus fragiles et friables.

Il résulte de cette étude que l'effet de texture est maximal vers 880-900°C.

J'ai donc entrepris une nouvelle série d'expériences sur des cristaux préalablement portés à 880 $\pm$ 20°C. Les détails expérimentaux seront donnés ailleurs. Les résultats de ces études sont les suivants :

a. mise en évidence d'une texture correspondant à une répartition ordonnée des cristaux de mullite analogue à une « fibre »;

b. détermination de l'axe de « fibre » : c'est la rangée [001] de la mullite qui coïncide en direction avec la rangée [110] de la zunyite.

3. *Étude par microscopie électronique.* — Grâce à Mme A. Malavaud et Mlle M. Bernheim du Laboratoire de Physique générale, utilisant un microscope électronique « Siemens Elmiskop I », j'ai obtenu une série de micrographies électroniques. Les conditions expérimentales seront décrites ailleurs.

1° J'ai recherché la confirmation des conclusions déduites de l'étude aux rayons X mentionnée ci-dessus. Sur les micrographies de zunyite préalablement portée à 880°C j'ai constaté les faits suivants :

a. La mullite forme des cristaux prismatiques allongés en aiguilles (longueur, 0,10 à 0,25 μ; largeur, 0,05 μ en moyenne);

b. Lorque l'observation permet de séparer un cristal « mère » de zunyite, le parallélisme de ces aiguilles entre elles est réalisé dans d'excellentes conditions;

c. Par rapport à une face (111) de tétraèdre de zunyite, les cristaux de mullite sont orientés suivant les trois directions correspondant aux trois côtés du triangle équilatéral limitant cette face (111). Les mesures d'angle entre les cristaux correspondant à ces trois orientations et pris deux à deux font ressortir des valeurs comprises entre 116 et 122° (valeur théorique, 120°).

2° Par ailleurs, en vue de préciser les stades de la cristallisation de la mullite, j'ai réalisé un travail identique pour différentes températures.

Lorsque le traitement thermique de la zunyite est mené de manière

dynamique (croissance linéaire de la température), j'ai observé que les cristaux de mullite n'apparaissent jamais au-dessous de 800°C; à cette température ces cristaux sont très rares, mais totalement orientés.

A 880°C tous les cristaux « mère » de zunyite portent des cristaux de mullite orientés en quasi-totalité comme décrit plus haut.

900°C marque une étape dans la mullitisation orientée de la zunyite; les formes extérieures des cristaux primitifs de zunyite ne subsistent que par l'agrégat ordonné des groupements d'aiguilles parallèles de mullite prenant un aspect de « hachures ».

A 1000°C, le phénomène d'orientation demeure et deux faits viennent s'ajouter : en premier lieu les dimensions des cristaux sont maximales; ensuite il est possible de rencontrer des échantillons où les cristaux de mullite sont disposés au hasard.

A 1300°C enfin les aiguilles existent en plus grand nombre, mais avec des dimensions et orientations variables. J'ai soumis au même examen un échantillon ayant donné lieu à une thermolyse anormale (2); les cristaux de zunyite apparaissent déchiquetés mais sans qu'il soit possible de mettre en évidence les aiguilles de mullite.

4. *Conclusions.* — 1° La relation d'orientation explique l'absence signalée dans une précédente Note de la phase intermédiaire $\gamma\, Al_2O_3$.

2° L'orientation uniaxiale étant vérifiée, de nouvelles expériences notamment par microdiffraction électronique sont en cours pour tenter de préciser l'orientation relative des aiguilles de mullite.

3° Le phénomène d'orientation ainsi que le passage direct sans intermédiaire de la zunyite à la mullite, peuvent être expliqués d'une manière satisfaisante à partir de considérations de détail des structures de la zunyite et de la mullite.

(*) Séance du 28 août 1961.

(1) G. Turco, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4168.

(2) G. Turco, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 875.

(3) Krishna Murthy et F. A. Hummel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, n° 5, 1960, p. 263-273.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie* et *Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences d'Alger.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Benzodioxannes-1.4 dissubstitués en positions 2 et 3.* Note de MM. **Albert Funke** et **Arnfinn Paulsen**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

A partir du carbéthoxy-2.3 benzodioxanne-1.4, ont été préparés : des esters-amides, des aminoalcools, le glycol, des amides cycliques et des pyrrolidino-2.3 benzodioxannes-1.4.

On trouve peu de travaux dans la littérature qui ont pour objet la préparation de benzodioxannes-1.4 disubstitués sur le cycle dioxannique. Koo (1) obtient, à partir du pyrocatéchol et du dibromobutyrate d'éthyle, des méthyl-2 carboxamido-3 benzodioxannes-1.4 et les amines correspondantes. Des savants chinois (2) ont préparé, par action du mésodibromosuccinate d'éthyle sur le sel disodique du pyrocatéchol, le dicarbéthoxy-2.3 benzodioxanne-1.4, et les diamides qui en dérivent. Nous avons pensé que ce diester pouvait donner lieu à des transformations variées et être également un point de départ pour la synthèse de cycles azotés accolés au noyau dioxannique.

Cette Note traite des premiers résultats obtenus dans ce domaine.

1. Esters amides :

$CO\,OC_2H_5$, $CO\,OC_2H_5$ $\xrightarrow{KOH}$ $CO\,OC_2H_5$, $CO\,OK$ $\xrightarrow{POCl_3}$ $CO\,OC_2H_5$, $CO\,Cl$ $\xrightarrow{NH\,RR'}$ $CO\,OC_2H_5$, $CON(RR')$

On soumet le diester à une monosaponification par la potasse en milieu alcool méthylique. Le sel monopotassique qui précipite est mis en suspension dans le benzène et traité pendant 24 h à froid par $POCl_3$. Les sels minéraux sont éliminés en les précipitant par l'éther. De la couche organique filtrée, on peut ensuite obtenir, après addition de deux molécules d'amine, l'amide-ester cherché. L'aniline donne ainsi, avec un rendement de 75 %, le carbéthoxy-2 carbanilido-3 benzodioxanne-1.4. F 123°.

Analyse : calculé %, C 66,05; H 5,24; N 4,28; trouvé %, C 65,77; H 5,29; N 4,25.

De la même façon, nous avons fait réagir la morpholine.

2. Aminoalcools :

$CO\,OC_2H_5$, $CON(RR')$ $\xrightarrow{LiAlH_4}$ CH_2OH, $CH_2N(RR')$

La réduction des esters-amides par $LiAlH_4$ en milieu éthéré permet d'obtenir les aminoalcools correspondants.

Avec l'ester de l'amide morpholinique, nous avons ainsi préparé le chlorhydrate de l'hydroxyméthyl-2 morpholinométhyl-3 benzodioxanne-1.4. F 160°.

Analyse : calculé %, C 55,72; H 6,68; trouvé %, C 55,87; H 6,71.

3. IMIDE CYCLIQUE :

O O $COOC_2H_5$ $COOC_2H_5$ → O O C(=O) C(=O) N—R

Par chauffage à 200° pendant 3 h 30 mn d'une molécule de diester et d'une molécule d'aniline, on obtient après recristallisation dans l'alcool, un produit incolore fondant à 201°.

Analyse : calculé %, C 68,31 ; H 3,94; trouvé %, C 68,24; H 4,02.

On obtient d'ailleurs ce même produit en chauffant à 200° le carbéthoxy-carbanilidobenzodioxanne décrit plus haut.

4. AMINES CYCLIQUES. — *a. Substituées :* $R = C_4H_9$, $R = CH_2C_6H_5$. — Nous les avons obtenues d'après le schéma suivant :

$COOC_2H_5$ / $COOC_2H_5$ $\xrightarrow{LiAlH_4}$ CH_2OH / CH_2OH

$\xrightarrow{CH_3SO_2Cl}$ CH_2OMes / CH_2OMes $\xrightarrow{R-NH_2}$ N—R

Ont été ainsi préparés :

Le dihydroxyméthyl-2.3 benzodioxanne-1.4, avec un rendement de 81 %. $É_{0,08}$ 105-110°.

Analyse : calculé %, C 61,20; H 6,17; trouvé %, C 61,04; H 6,24.

Le dimésylate qui fond à 100°, avec un rendement quantitatif.

Analyse : calculé %, C 40,90; H 4,58; S 18,20; trouvé %, C 40,71; H 4,41; S 18,17.

$R = C_4H_9$: On chauffe à 120° pendant 2 h une molécule du dérivé mésylé avec deux molécules de *n*-butylamine. La base obtenue est isolée de la manière habituelle et distillée. $É_{0,1}$ 85° (³).

C'est une huile claire. Le chlorhydrate, recristallisé dans le mélange alcool-éther, fond à 126°.

Analyse : calculé %, C 62,34; H 7,42; Cl 13,17; trouvé %, C 62,18; H 7,45; Cl 13,12.

$R = CH_2C_6H_5$: De la même manière, on a obtenu le N-benzylpyrrolidino-2.3 benzodioxanne. $É_{0,01}$ 140° ([3]). Rdt 70 %. F 48°.

Analyse : calculé %, C 76,4; H 6,36; trouvé %, C 76,54; H 6,37.

Le chlorhydrate fond à 136°, l'iodométhylate fond à 174°.

b. Non substituée : R = H. — Cette amine pyrrolidino-2.3 benzodioxanne-1.4 a été préparée en débenzylant l'amine précédente par hydrogénation catalytique en présence de charbon palladié à 10 % à la pression et à la température ordinaires.

O
NH
O

Pour 2,5 g d'amine benzylée, on a utilisé 1 g de Pd/C. $É_{0,02}$ 75° ([3]). F 58°.

Analyse : calculé %, C 67,78; H 6,21; N 7,91; trouvé %, C 68,03; H 6,3; N 7,96.

Le chlorhydrate recristallisé dans l'alcool à 90° fond à 200°. Le picrate fond à 190°.

(1) Koo, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 339.

(2) Chen-Heng Kao, I. Hsin Chang, Cheng Ming Lai, *C. A.*, 52, 1958, p. 16 356.

(3) Ces produits ont été distillés dans un tube à boules.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence du soufre sur les teneurs en azote d'un blé dur* (Triticum durum *Des.*). Note de M[lle] **Jeanne Berducou**, MM. **Robert Diehl** et **Marcel Dupuy**, présentée par M. Raoul Combes.

Le soufre apporté sous forme de Na_2So_4 10 H_2O à différentes concentrations augmente la teneur en azote total de jeunes plantes de blé dur « Bidi 17 » cultivé sur sable arrosé de solution nutritive. Dans les grains, on note, sous l'influence du soufre, une réduction importante de la proportion d'azote soluble au profit de l'azote protéique.

Le soufre a surtout été étudié dans la nutrition minérale des végétaux quant à ses effets dans les cas de déficience ou de carence totale (1). Certains travaux, cependant, mettent en évidence que de nombreuses plantes cultivées dans des conditions normales bénéficient d'un apport supplémentaire en cet élément. Il a été notamment démontré que le taux de protéine augmente, certains acides aminés, principalement la méthionine et la cystine, sont en plus grandes quantités dans le blé et l'orge après une fertilisation contenant du soufre (2). Les résultats expérimentaux exposés dans la présente Note montrent l'influence de doses croissantes de soufre sur les proportions d'azote total, soluble et protéique du blé dur « Bidi 17 ». Les cultures ont été installées dans des béchers de 250 ml en polyéthylène. Le support étant du sable lavé plusieurs fois à l'eau bidistillée, dans lequel l'analyse chimique préalable révèle une proportion de 0,0570 °/₀₀ de sulfates. Dans chaque bécher cinq grains de blé germés en boîte de Pétri sont transplantés. L'humidité de 20 % est maintenue par poids constant durant toute l'expérimentation; la solution nutritive utilisée est celle de Hoagland et Arnon (formule 1) (3) à laquelle sont ajoutés des oligo-éléments dans les proportions suivantes par litre : acide borique, 1 mg; sulfate de manganèse, 1 mg; sulfate de zinc, 1 mg; sulfate de cuivre, 0,5 mg plus 10 mg °/₀₀ de sulfate ferreux. Le soufre est apporté sous forme de Na_2SO_4 10 H_2O. Trois doses sont éprouvées : 0,300, 0,600 et 1 g par litre de solution. Le pH initial 5,5 n'est pas sensiblement modifié par les apports de soufre. Quatre répétitions sont prévues pour chaque traitement. La solution nutritive est apportée à raison de 10 ml une fois par semaine durant les 15 premiers jours de croissance, deux fois par semaine après cette date, jusqu'à la récolte qui est effectuée au stade 5 feuilles, 2 talles. Les poids secs sont établis pour chaque traitement sur l'appareil radiculaire et l'appareil végétatif, les chiffres concernant les poids secs moyens par traitement en milligrammes par pot sont reportés dans le tableau I.

Ils mettent en évidence une augmentation du poids sec, nette surtout pour les concentrations 1 et 2. Cet accroissement est dû beaucoup plus au système radiculaire qu'à l'appareil aérien. Ce point doit être mis en rela-

tion avec les observations signalées par certains auteurs américains [4]. On remarque que l'effet bénéfique de doses croissantes de soufre tend vers un palier. Des doses supérieures à celles utilisées conduiraient très rapidement à des phénomènes de toxicité, tout au moins pour l'appareil aérien.

TABLEAU I.

Variation du rendement en fonction de doses croissantes de soufre (poids sec en milligrammes par pot).

	Plante entière.		Partie aérienne.		Système radiculaire.		
							% de la plante entière.
Témoin...	1 884	(100)	1 050	(100)	834	(100)	44,3
S_1........	2 063	(109,4)	1 169	(111,3)	869	(104,2)	42,1
S_2........	2 061 (*)	(109,4)	1 126 (*)	(107,2)	935 (**)	(112,1)	45,4
S_3........	1 966	(104,4)	1 041	(99,1)	925 (**)	(110,9)	47,1

(*) Écarts avec le témoin significatifs : P = 0,05.
(**) Écarts avec le témoin significatifs : P = 0,1.
Les nombres entre parenthèses indiquent le pour-cent par rapport au témoin.

Des dosages d'azote total, soluble et protéique par la méthode classique de Kjeldahl (catalyseur au sélénium) ont été effectués sur l'appareil aérien et l'appareil radiculaire. Les prises d'essai des dosages portaient sur 500 mg de matière végétale sèche. Plusieurs dosages ont été réalisés pour chaque traitement. Le tableau II donne des résultats moyens obtenus sur 1 g de matière sèche.

TABLEAU II.

Variation de la teneur en azote sous l'influence de doses croissantes de soufre (azote % de la matière sèche).

	Appareil aérien.			Appareil radiculaire.		
	N total.	N protéique.	N soluble.	N total.	N protéique.	N soluble.
Témoin....	1,60 (100)	1,08 (100)	0,52 (100)	0,96 (100)	0,78 (100)	0,18 (100)
S_1.........	1,64 (102,2)	1,1 (101,9)	0,54 (102,6)	0,96 (100)	0,73 (93,7)	0,23 (127)
S_2.........	1,76 (109,6)	1,15 (106,2)	0,61 (116,5)	0,99 (103)	(*)	(*)
S_3.........	1,78 (111,3)	1,17 (108,8)	0,61 (116,5)	1,00 (104,4)	0,75 (96,3)	0,25 (139,2)

Les nombres entre parenthèses indiquent le pour-cent par rapport au témoin.
(*) Résultat manquant.

Nous constatons que la teneur en azote total augmente progressivement avec la concentration en soufre des solutions. L'accroissement est plus important dans l'appareil aérien que dans l'appareil radiculaire. L'azote soluble est en plus grande quantité dans les racines que dans les tiges et les feuilles. Ce fait a été signalé par de nombreux auteurs [5] comme à peu près général dans les cas de déficience en soufre ; à notre connaissance cette observation n'a pas été notée dans les cas où une plante croît dans les conditions normales ou en présence d'un apport supplémentaire de soufre. L'azote protéique par contre est en dose plus élevée dans l'appareil végétatif.

Une série d'expériences conduites en aquiculture, dans des bacs de polyéthylène, en utilisant des solutions identiques à celles de l'expérimentation précédente nous a permis de mener les blés à maturation. Les dosages d'azote effectués dans les grains mettent en évidence (tableau III) :

1° un accroissement des taux d'azote total et d'azote protéique avec un optimum pour la dose S_2;

2° une réduction importante de la proportion d'azote soluble, au profit de l'azote protéique. La part de ce dernier est d'environ 90 % de l'azote total contre 84 % pour le témoin n'ayant reçu que le soufre présent dans la solution nutritive type.

Il semblerait donc que l'apport de soufre, tout au moins dans certaines limites, favorise la transformation de l'azote soluble en azote protéique.

TABLEAU III.

Variation de la teneur en azote du grain sous l'influence de doses croissantes de soufre (azote % de la matière sèche).

	N total.	N protéique.	N soluble.	N protéique % N total.
Témoin.......	3,35 (100)	2,81 (100)	0,53 (100)	84,07
S_1...........	3,24 (96,7)	2,91 (103,6)	0,33 (62,3)	89,74
S_2...........	3,80 (113,3)	3,45 (122,8)	0,35 (66,0)	90,62
S_3...........	3,56 (106,1)	3,22 (114,5)	0,34 (64,2)	90,29

Les nombres entre parenthèses indiquent le pour-cent par rapport au témoin.

Ces conclusions d'ordre quantitatif sont susceptibles d'avoir des répercussions sur la solution du problème de la qualité chez le Blé dur.

Les recherches se poursuivent en vue de l'étude quantitative et qualitative des acides aminés au cours du cycle végétatif du blé dur « Bidi 17 » en fonction de doses croissantes de soufre.

(1) Y. Coïc et J. M. Lefebvre, *C. R. Acad. Agr. Fr.*, n° 7, 1960, p. 436-440.

(2) C. E. Bardsley et H. V. Jordan, *Agron. J.*, 49, 1957, p. 310-312; W. Thomas, *Agron. J.*, 51, 1959, p. 572-573.

(3) M. V. Homès, J. R. Ansiaux et G. Van Schoor, *L'aquiculture*, 1953, Bruxelles, p. 73.

(4) V. Howard, Jordan et E. Esminger, *Advances in Agronomy*, 1958, p. 407-434.

(5) Thomas et al., *Soil Sci.*, 70, 1950, p. 19-26.

(*École Nationale Supérieure Agronomique, Toulouse.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la structure d'un glucoside de taxifoline extrait de l'aubier de* Prunus Mahaleb *et de* Prunus Persica vulgaris. Note de M. **Henri Pacheco** et Mlle **Annie Grouiller**, présentée par M. Marcel Delépine.

Plusieurs faits tendent à prouver qu'il s'agit d'un composé nouveau : la D-glucopyranosyloxy-7 tétrahydroxy-3.5.3'.4' flavanone ou glucoside-7 taxifoline (I).

L'aubier de *Prunus Mahaleb* et celui de *Prunus Persica vulgaris* contiennent deux glucosides de flavanonols; nous avons déjà décrit leur extraction et montré que l'un d'eux est la D-glucopyranosyloxy-7 trihydroxy-3.5.4' flavanone ([1]).

Comme les différents procédés de fractionnement mis en œuvre n'avaient pas permis d'obtenir des corps purs, nous avons tenté de démontrer indirectement la structure des glucosides de flavanonols en les oxydant par une solution bouillante de bisulfite de sodium en glucosides de flavonols; ces derniers ont été séparés par chromatographie sur papier et élués pour être ensuite purifiés par cristallisation. Nous avons ainsi montré qu'un des deux glucosides de flavonols est le glucoside-7 kaempférol et qu'il dérive du glucoside-7 aromadendrine ([1]). Voici les arguments qui tendent à montrer que le second glucoside est la D-glucopyranosyloxy-7 quercétine ou querciméritrine (II) :

Le produit se présente, après cristallisation dans une solution aqueuse de pyridine à 10 % et après séchage pendant 24 h à 100° sous un vide de 1 mm de mercure, sous forme d'aiguilles jaunes (F vers 260°). L'hydrolyse chlorhydrique (HCl à 5 %; ébullition : 3 h) le scinde en D-glucose et quercétine identifiés par chromatographie sur papier. Le dosage par spectrophotométrie dans l'ultraviolet de la quercétine et l'analyse élémentaire du glucoside s'accordent avec la formule brute : $C_{21}H_{20}O_{12}$, H_2O (calculé %, C 52,50; H 4,58; trouvé %, C 52,64-52,34; H 4,37-4,69) et correspondent au rapport 1 glucose/1 quercétine. L'analyse élémentaire

OH, CO, OH, OH, Glucose-O—, O, —OH

(I)

OH, CO, OH, OH, → Glucose-O—, O, —OH

(II)

du dérivé acétylé (F 228°, acétylation dans l'anhydride acétique bouillant en présence d'acétate de sodium fondu) confirme ce rapport : $C_{37}H_{36}O_{20}$, calculé %, C 55,50; H 4,50; trouvé %, C 55,45; H 4,61.

Pour déterminer la position du reste glucosyle, ce glucoside de quercétine (200 mg) est méthylé par le sulfate de méthyle (1 g) dans l'acétone anhydre (250 ml; ébullition : 24 h), en présence de carbonate de potassium anhydre (1 g); le produit méthylé brut est hydrolysé pendant 3 h par une solution aqueuse bouillante de méthanol (1-1), contenant 5 % d'acide sulfurique concentré pur. L'hydrolyse libère un aglycone qui fond à 294° après cristallisation dans le méthanol et dont l'analyse élémentaire et l'indice de méthoxyle correspondent à ceux d'une tétraméthylquercétine : $C_{19}H_{18}O_7$, calculé %, C 63,68; H 5,03; $—OCH_3$ 34,63; trouvé %, C 63,19; H 5,06; $—OCH_3$ 32,91. Le point de fusion élevé de ce composé plaidait en faveur d'un —OH libre en 7; en effet, les dérivés mono et polyméthylés de la quercétine dont l'OH en 7 est libre ont un point de fusion notablement plus élevé que les dérivés méthylés au même degré mais dont l'OH en 7 est bloqué par un méthyle. Nous avons confirmé cette hypothèse en comparant cette tétraméthylquercétine à la tétraméthyl-3.5.3'.4' quercétine que nous avons préparée selon une technique déjà décrite [2]; les deux produits s'avèrent identiques : même spectre ultraviolet (trois maximums en solution alcoolique à 250, 265 et 342 mμ; log ε 4,15, 4,09 et 4,17); même spectre infrarouge (KBr).

Il semble donc logique de conclure que ce glucoside de flavonol est la D-glucopyranosyloxy-7 quercétine, déjà connue sous le nom de quercimériitrine [3] et, en conséquence, que le glucoside de flavanonol dont il dérive est la D-glucopyranosyloxy-7 tétrahydroxy-3.5.3'.4' flavanone ou glucoside-7 taxifoline (I) qui ne paraît pas mentionné dans la littérature.

(1) H. Pacheco, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1653.

(2) S. Rajagopalan, P. Ramachandra Rao, K. Visweswara Rao et T. R. Seshadri, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 29 A, 1949, p. 9-15.

(3) G. F. Attree et A. G. Perkin, *Soc.*, 1927, p. 234.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE BIOLOGIQUE. — *Essais de cytochimie ultrastructurale. Du rôle de l'osmium réduit dans les « colorations » électroniques.* Note (*) de MM. **Vittorio Marinozzi** et **Alain Gautier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'élimination de l'osmium réduit, par oxydation des coupes, influence certaines « colorations électroniques » usuelles et offre de nouvelles possibilités de coloration sélective des membranes plasmatiques, des nucléoprotéines, du glycogène, etc.

Les tissus fixés au tétroxyde d'osmium contiennent une quantité importante d'osmium réduit, qui joue un rôle déterminant dans le mécanisme de l'imprégnation à l'argent ([1]), ([2]). Cherchant à établir si sa présence conditionne également d'autres « colorations » désormais usuelles en microscopie électronique, nous avons comparé l'action de ces colorants tant en présence d'osmium réduit qu'après son élimination par oxydation. Les coupes minces de tissus animaux, fixés au liquide de Palade, déshydratés à l'acétone et inclus dans du polyester « Vestopal W », ont été flottées d'abord sur une solution d'eau oxygénée ou d'acide periodique, puis sur une solution du « colorant ».

L'oxydation à l'*eau oxygénée* (2 %, de 30 à 60 mn) ou à l'*acide periodique* (1 %, de 20 à 40 mn) produit une diminution considérable du contraste de tous les constituants cellulaires. La « densité électronique » des ribosomes, des « microbodies » et de certains composants granulaires du noyau demeure cependant plus forte que celle de la matière d'inclusion. Les cytomembranes, de tissus inclus au Vestopal, apparaissent en clair sur un fond plus foncé et possèdent ainsi un véritable « contraste négatif » (*fig.* 1 et 2), ce qui n'est pas le cas après inclusion au métacrylate.

La recoloration à l'*osmium* après oxydation (tétroxyde d'osmium 2 % à pH 7,3, jusqu'à 5 à 6 h) ne redonne pas l'image primitive, les ribosomes et

Explication des figures.

Fig. 1 et 2. — Rein de souris, oxydation à l'eau oxygénée. Remarquer les petits trous dont la localisation correspond à celle des granules intramitochondriaux.

Fig. 3. — Rein de souris; recoloration à l'acide osmique, après oxydation à l'eau oxygénée. *mb*, microbodies.

Fig. 4. — Rein de souris; coloration à l'acétate d'uranyle, après oxydation à l'eau oxygénée.

Fig. 5. — Coloration au nitrate d'argent/borax pendant 30 mn, à 60°C sans oxydation préalable. Fig. 5 *a*, foie de souris; Fig. 5 *b*, leucocyte humain; Fig. 5 *c*, pancréas humain; *g*, glycogène.

Fig. 6. — Foie de souris; coloration au nitrate d'argent/borax, après 40 mn d'oxydation à l'acide periodique. L'oxydation fait disparaître les gouttelettes lipidiques (*voir* L.). N, noyau. Fig. 6 *a*, action de l'hyposulfite de soude sur la même préparation.

Fig. 7. — Rein de souris; coloration à l'acide phosphotungstique (APT) dans l'acétone 10 % pendant 1 h, après oxydation à l'eau oxygénée. End, cellule endothéliale; Epit, cellule épithéliale.

PLANCHE I.

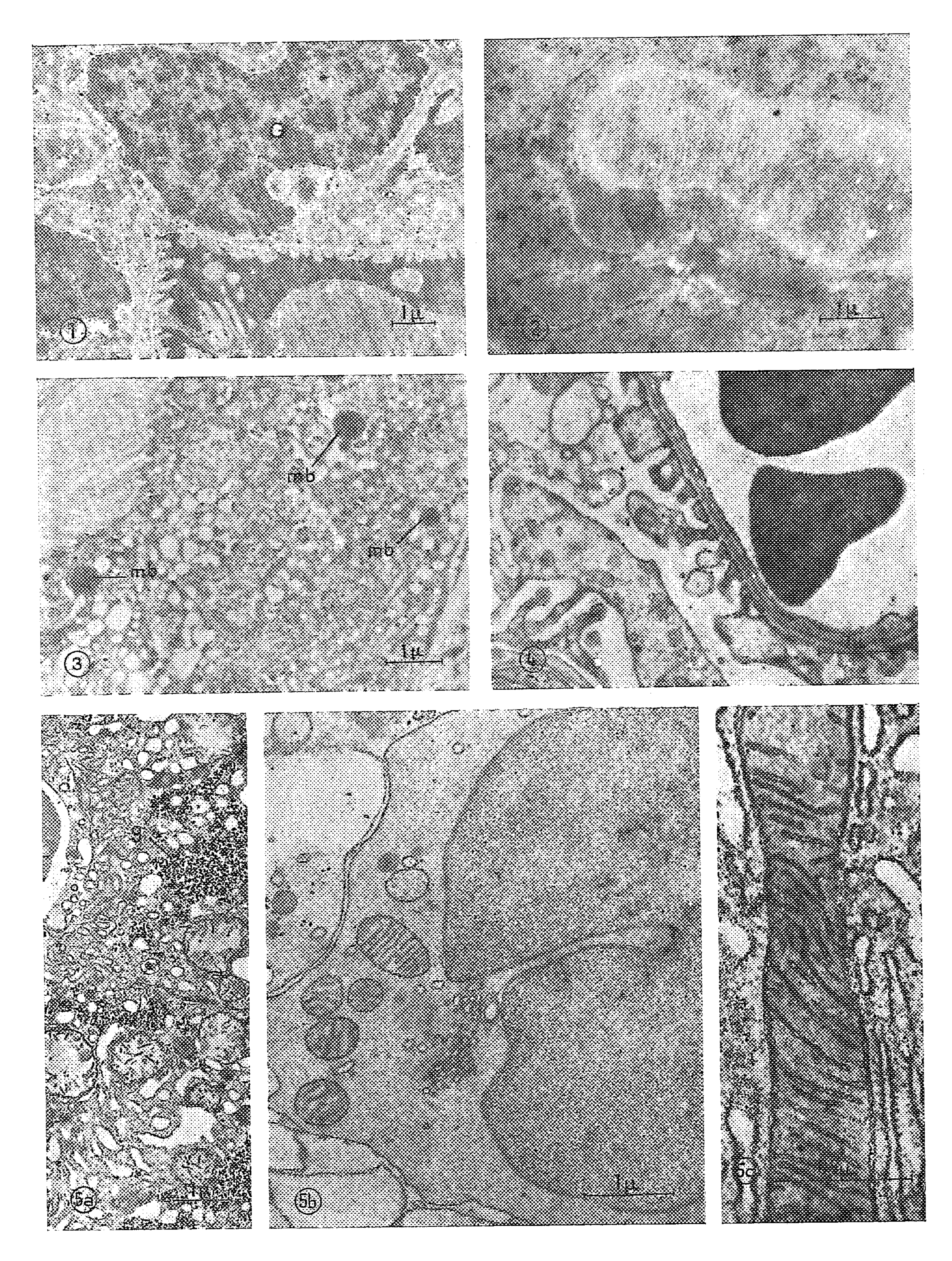


PLANCHE II.

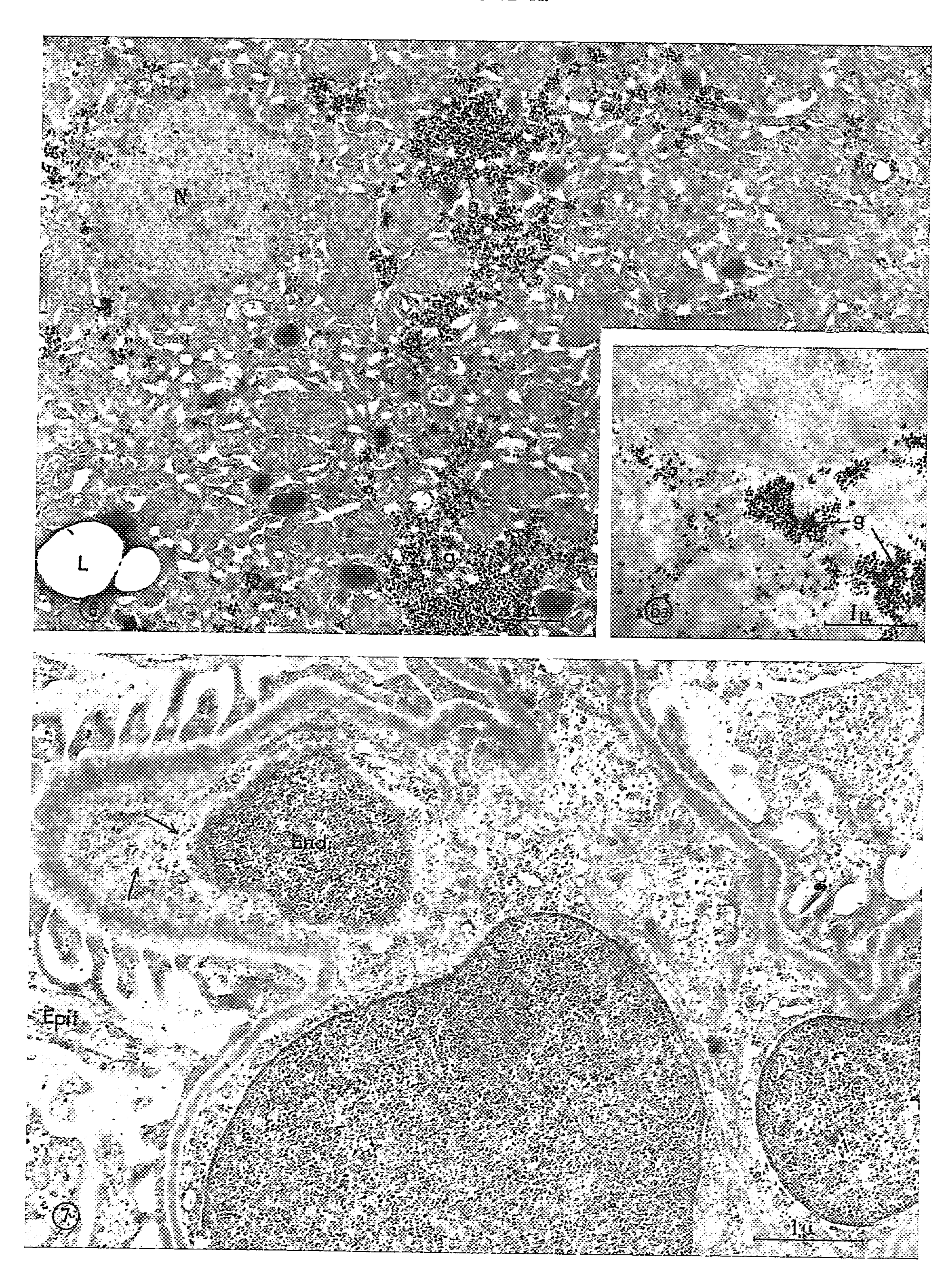


PLANCHE III.

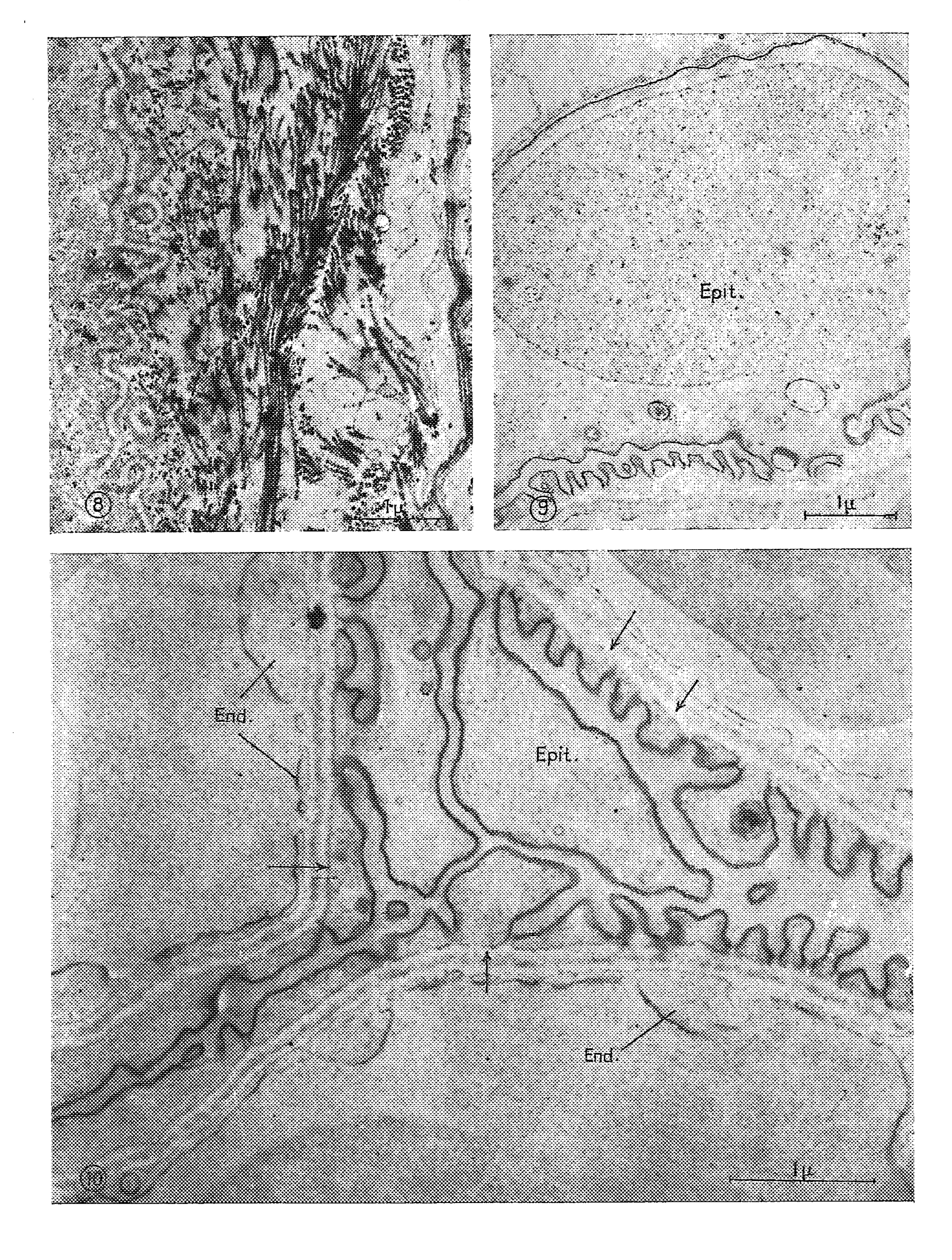
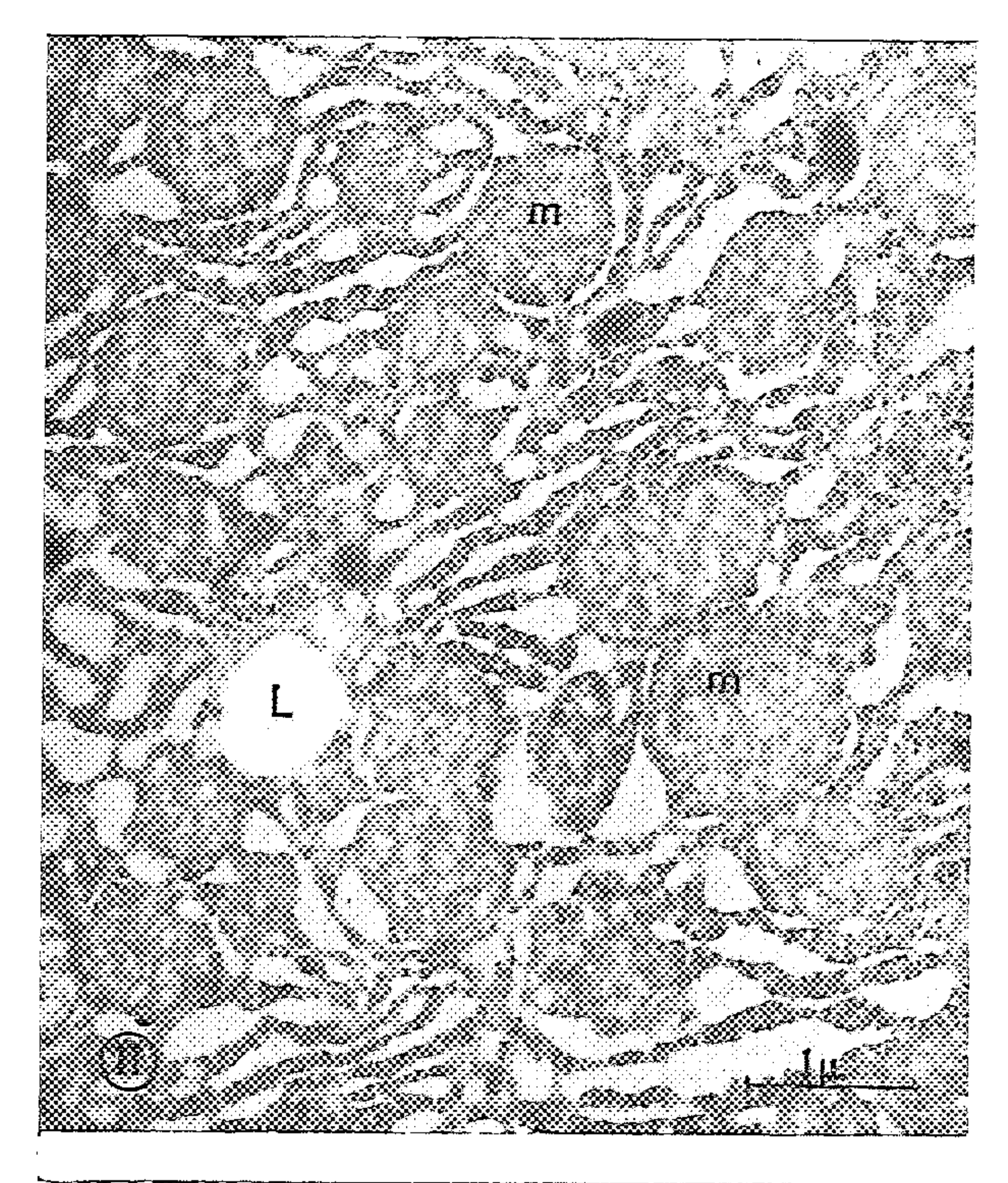
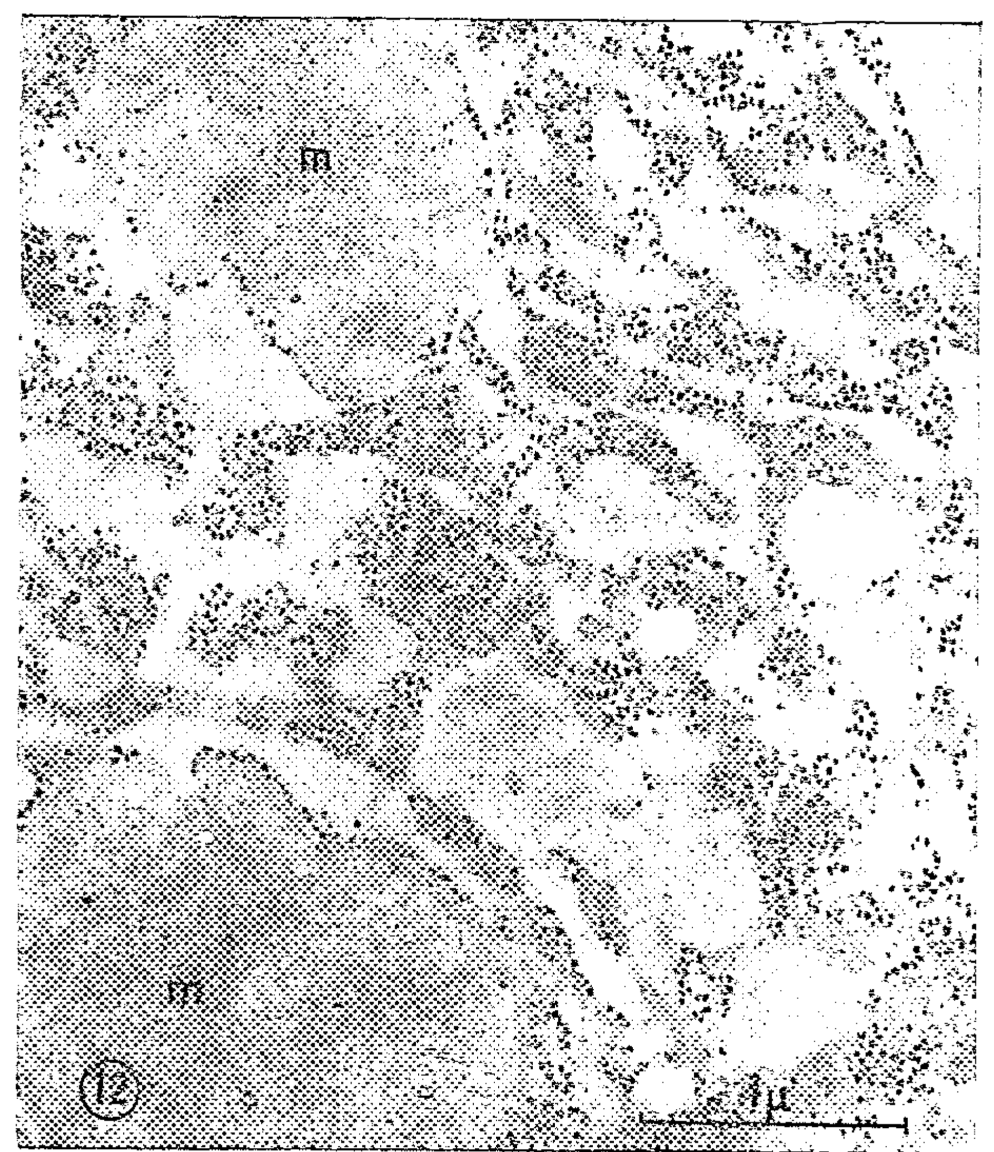


PLANCHE IV.





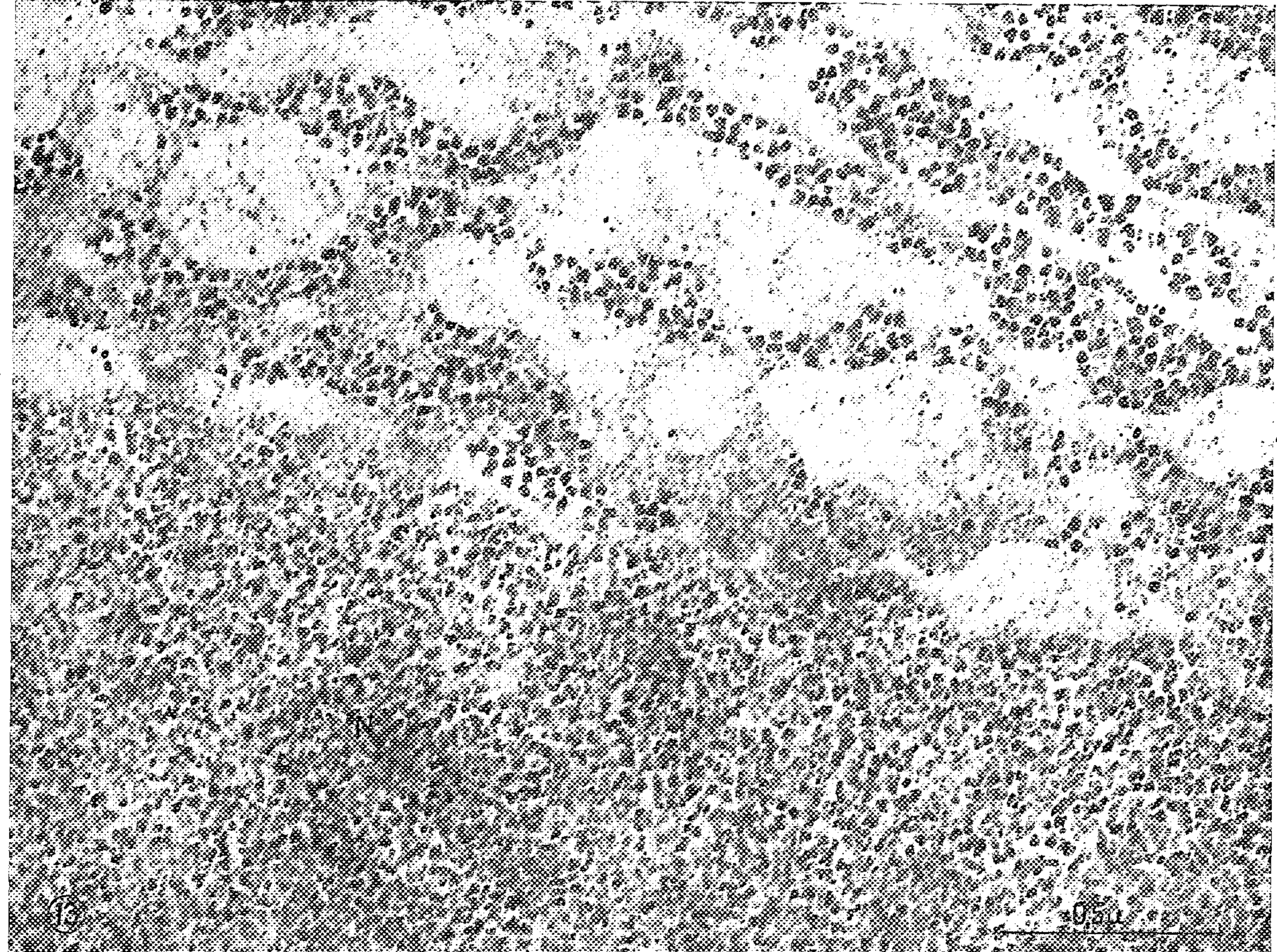


Fig. 8. — Jonction dermo-épidermique chez le Triton; coloration au APT en solution aqueuse pendant 1 h, après oxydation à l'eau oxygénée.

Fig. 9 et 10. — Rein de souris; coloration au APT en solution aqueuse pendant 1 h, après oxydation à l'acide periodique. End, cellule endothéliale; Epit, cellule épithéliale.

Fig. 11. — Foie de souris; coloration à l'hydroxyde de plomb, après oxydation à l'eau oxygénée, L, gouttelettes lipidiques.

Fig. 12 et 13. — Foie de souris; coloration à l'acétate de plomb alcalinisé à la soude, après oxydation à l'eau oxygénée. *m*, mitochondrie; N, noyau.

certains constituants nucléaires montrent plus de contraste, alors que la densité électronique des cytomembranes demeure faible (*fig.* 3) [*cf.* aussi (3)]. On peut admettre qu'une partie des phospholipides est éliminée au cours de la déshydratation (4) et que l'oxydation détruit les doubles liaisons des groupes éthyléniques des acides gras résiduels, les rendant ainsi inaptes à réduire l'acide osmique.

La coloration à l'*acétate d'uranyle* selon Watson (5) donne une image sensiblement identique, qu'on applique cette coloration directement sur des coupes de tissus fixés au liquide de Palade ou sur des coupes de ces mêmes tissus après oxydation. On ne remarque, après oxydation, qu'une légère diminution des contrastes (*fig.* 4). L'oxydation préalable ne modifie ni la colorabilité du collagène ni celle des membranes basales.

La solution de *nitrate d'argent* pur ne modifie pas le contraste de tissus fixés au Palade, ni ne recolore les coupes oxydées. Par contre, le traitement par une solution de *nitrate d'argent* à 0,1 %, *alcalinisée au borax* 5 % à pH 8-9 produit, sur les coupes non oxydées, une coloration intense de toutes les cytomembranes par des grains d'argent métallique (*fig.* 5). Après oxydation, on obtient une coloration plus faible des cytomembranes, due à des composés d'argent solubles dans l'hyposulfite (*fig.* 6). Mais, dans les deux cas, un dépôt d'argent métallique colore intensément le glycogène (*fig.* 5 *a* et 6). L'adjonction d'urotropine à ce « colorant » (1), (2), (7) diminue sa spécificité. Le traitement au nitrate d'argent/borax appliqué à des coupes non oxydées mais colorées pendant 45 à 60 mn par l'acide phosphotungstique 5 % ne produit aucun dépôt d'argent métallique au niveau des cytomembranes, ce qui démontre (1), (2) que l'osmium réduit a été éliminé par l'acide phosphotungstique lui-même (*cf.* aussi (3))].

L'*acide phophotungstique* à 5 %, en solution dans l'acétone 10 % pendant 1 h, donne après oxydation une recoloration totale assez semblable à la surcoloration sans oxydation préalable (*fig.* 7), mais l'image est plus fine et le contraste des ribosomes augmenté. Par contre, le même « colorant » en solution aqueuse à 5 %, pendant 1 h, ou sa solution dans l'acétone 10 % pendant 5 mn, colore sélectivement le collagène et les membranes plasmatiques de certains types cellulaires (*fig.* 8, 9, 10). Ainsi, au niveau du glomérule rénal ce sont les membranes des cellules épithéliales, alors que dans le foie et le pancréas ce sont celles des cellules endothéliales qui présentent le contraste le plus élevé. Ces observations indiquent que l'acide

phosphotungstique possède une affinité particulière pour les membranes plasmatiques. Sans oxydation préalable des coupes, cette affinité est masquée par l'osmium réduit; mais elle réapparaît dès qu'on les soumet à un traitement prolongé à l'acide phosphotungstique ([8]) qui, comme nous l'avons démontré, élimine l'osmium réduit. Enfin, la solution d'acide phosphotungstique dans l'acétone 10 %, poursuivie pendant 15 mn au moins, colore le glycogène sur des coupes oxydées.

Le traitement par une solution saturée d'*acétate de plomb* pur, pendant 4 à 8 mn après oxydation, ne livre qu'une coloration faible de tous les composants cellulaires. Par contre, l'*hydroxyde de plomb* (*fig.* 11) et l'*acétate de plomb alcalinisé par la soude* ([9]) (*fig.* 12, 13) donnent en quelques minutes, après oxydation, une coloration très intense des ribosomes ainsi que de certains composants granulaires du noyau et du nucléole, l'agent responsable de cette coloration étant vraisemblablement dans les deux cas l'hydroxyde de plomb ([9]). Le contraste particulièrement intense des nucléoprotéines, dans les coupes colorées après oxydation, est à mettre en rapport avec la perte de colorabilité des autres constituants cellulaires, plutôt qu'avec une augmentation de leur affinité pour l'hydroxyde de plomb ([9]), ([10]). La coloration intense des cytomembranes par l'hydroxyde de plomb, dans les conditions ordinaires, est principalement due à la présence d'osmium réduit, comme l'indique leur faible coloration dans les coupes oxydées de tissus fixés à l'osmium, dans celles de tissus fixés au formol ([6]) ou traités par cryo-substitution ([11]).

(*) Séance du 31 juillet 1961.

([1]) V. MARINOZZI, *Proc. europ. reg. Conf. Electron Micr.*, Delft, 1960, p. 626-630.
([2]) V. MARINOZZI, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 121-133.
([3]) H. SWIFT et E. RASCH, *Scient. Instr.*, 3, 1958, p. 1-4.
([4]) R. D. DALLAM, *J. Histochem. Cytochem.*, 5, 1957, p. 178-181.
([5]) M. L. WATSON, *J. biosphys. biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 475-478.
([6]) V. MARINOZZI, *Experientia* (sous presse).
([7]) H. Z. MOVAT, *Amer. J. clin. Path.*, 35, 1961, p. 528-537.
([8]) M. G. FARQUHAR, S. L. WISSIG et G. E. PALADE, *J. exp. Med.*, 113, 1961, p. 47-66.
([9]) M. L. WATSON, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 727-730.
([10]) A. J. DALTON et R. F. ZEIGEL, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 7, 1960, p. 409-410.
([11]) L. I. REBHUN, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 785-798.

(*Centre de Microscopie électronique de l'Université de Lausanne, Suisse.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Sensibilité aux rayons X de levures marquées au* ^{32}P. Note de Mlle **Ethel Moustacchi** et M. **Herbert Marcovich**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les cellules de levures sans bourgeon et en division sont également sensibles à l'action létale du ^{32}P incorporé. Les désintégrations suppriment la différence de sensibilité aux rayons X entre cellules en phase végétative et en division. Une structure hypothétique phosphorée des levures sans bourgeon serait responsable de la radiosensibilisation et cesserait d'intervenir au moment de la division.

Une population de levures est hétérogène quant à sa sensibilité à l'action létale des rayons X : les cellules en division sont plus radiorésistantes que les cellules en phase végétative ([1]). Cette hétérogénéité se manifeste par une « cassure » de la courbe de survie dont la pente devient plus faible à partir d'un certain taux de cellules survivantes. La fraction de cellules radiorésistantes, déduite de l'extrapolation de la portion à faible pente de la courbe de survie, est sensiblement égale à la fraction de cellules à bourgeon de la population dénombrée au microscope ([2]), ([3]).

Quand une cellule a incorporé, au cours de sa croissance, de fortes quantités de ^{32}P, la désintégration de cet atome peut supprimer l'activité de certaines molécules phosphorées, tels les acides nucléiques (effet suicide). Cette méthode peut permettre de rechercher si la différence de radiosensibilité entre cellules en division et en interphase est liée à une structure de ce type; dans ce cas, on peut prévoir une modification des courbes de survie aux rayons X de levures préalablement marquées au ^{32}P.

Des levures haploïdes de Saccharomyces cerevisiæ, souche 59 RT, ont été cultivées dans un milieu synthétique ([4]), appauvri en phosphore (25 μg/ml) et additionné de ^{32}P (activité spécifique de 15 à 30 mC/mg).

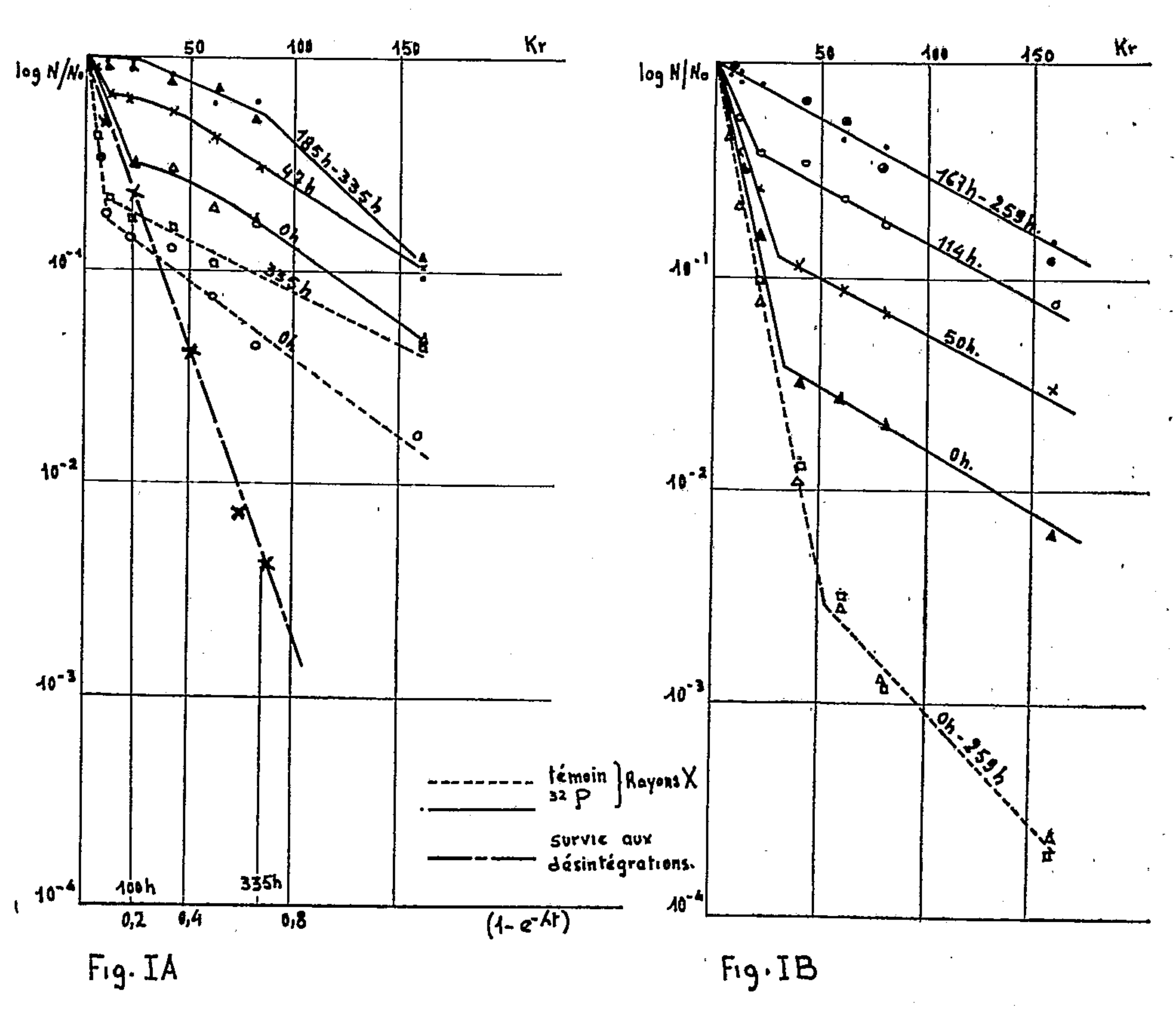
Quand les levures sont encore en période de croissance exponentielle (10^7 cellules/ml), on les lave, on les resuspend dans une solution tampon et on les conserve à 0°C afin de les soumettre pendant des durées variables aux effets des désintégrations du ^{32}P. A différents temps, une fraction de cette culture est prélevée et est irradiée (rayons X de 0,9 Å). Dans toutes les expériences, les étalements sont pratiqués sur de la gélose glucosée à l'extrait de levure.

Les expériences ont donc consisté à suivre en fonction du temps la fréquence des cellules survivantes aux désintégrations, ainsi que l'allure des courbes de survie aux rayons X.

Afin de comparer entre elles des suspensions différentes quant à la proportion de cellules à bourgeon, on a utilisé une suspension arrêtée en croissance exponentielle (37 % de cellules à bourgeon) et une suspension ayant séjourné pendant 4 h dans un milieu carencé en azote, ce qui a pour effet de réduire la fréquence des cellules en division (7 %) ([2]). Les

cultures témoins ne différaient des précédentes que par l'absence de ^{32}P dans le milieu de croissance.

Les résultats sont inscrits dans la figure 1. Conformément à une observation antérieure (5), la courbe de l'effet suicide est une exponentielle (*fig.* 1 A). Autrement dit, cellules à bourgeon et cellules en phase végétative sont également sensibles à l'effet suicide. Des expériences indépendantes ont pu montrer que l'exponentialité s'observe jusqu'à 10^{-4} survivants au moins. Dans les mêmes conditions, les rayons X donnent lieu à une courbe



Abscisses : Dose en kilorads (*haut*). Pour la figure 1 A l'abscisse du bas représente la fraction des atomes désintégrés.

Ordonnées : Logarithme de la fréquence des survivants.

Fig. 1 A. — On a représenté sur le même graphique :

a. La survie aux rayons X des échantillons non radioactifs (témoins). Le séjour prolongé à 0° ne fait pas perdre la radiorésistance des cellules à bourgeon et n'a aucun effet létal par lui-même.

b. La survie aux rayons X d'une suspension de levures non carencées, radioactives (^{32}P). Pour plus de clarté, on n'a pas représenté les différentes courbes de survie situées entre 47 h. et 185 h.

c. La survie aux seules désintégrations du ^{32}P.

Fig. 1 B. — Courbes de survie aux rayons X, de cultures carencées en azote, marquées au ^{32}P ou non radioactives (témoin). On voit que dans la limite des temps étudiés, les désintégrations n'ont plus aucune influence sur la courbe de survie aux rayons X lorsqu'elles ont éliminé la fraction radiosensible.

cassée typique. Ainsi l'hétérogénéité de radiosensibilité n'a pas d'équivalent dans l'effet létal du ^{32}P.

Dans les deux expériences des figures 1 A et 1 B, la fréquence des cellules radiosensibles décroît en fonction des désintégrations du ^{32}P jusqu'à la disparition de la cassure de la courbe de survie. Cette diminution s'observe d'ailleurs pendant la croissance des levures en milieu radioactif, comme en témoignent les courbes des échantillons marqués puis immédiatement irradiés (temps o) comparées à celles des témoins.

Puisque la courbe de survie à l'effet suicide est exponentielle, la proportion relative des cellules viables avec et sans bourgeon doit être constante. Or on constate une diminution progressive de la fraction radiosensible de la population. On peut donc conclure que cette disparition n'est pas liée à la mort des cellules en interphase, mais à la perte de leur radiosensibilité particulière par rapport aux cellules en division. La constance de la pente de la deuxième portion des courbes de survie permet de conclure que leur sensibilité devient égale à celle des cellules à bourgeon.

Ces résultats suggèrent que la différence de radiosensibilité des cellules en division et en interphase serait liée à un état transitoire des cellules végétatives, se modifiant normalement au moment de la division. Qu'il soit affecté par la désintégration du ^{32}P indique qu'il pourrait s'agir d'un acide nucléique ou de ses précurseurs (6), (7).

(1) A. Lacassagne et F. Holweck, *C. R. Soc. Biol.*, 104, 1930, p. 1221.
(2) C. A. Beam, R. K. Mortimer, R. Wolfe et C. A. Tobias, *Arch. Biochem. Biophys.*, 49, 1954, p. 110.
(3) C. A. Beam, *Rad. Res.*, Suppl. 1, 1959, p. 372.
(4) P. Galzy et P. Slonimski, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2423.
(5) E. Moustacchi, *Bioch. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 577.
(6) Ce travail a été réalisé avec l'assistance technique de Mme M. O. Jouanneau.
(7) Ce travail a bénéficié d'une subvention de l'Atomic Energy Commission (U. S A.).

(Service de Radiobiologie et de Cancérologie de l'Institut Pasteur.)

CANCÉROLOGIE. — *Clones cellulaires « hybrides », isolés à partir de cultures cellulaires mixtes.* Note (*) de M. **Georges Barski**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Des clones cellulaires de type « hybride » ont été isolés à partir de cultures mixtes de deux souches de cellules de souris ayant respectivement un très haut et un très bas pouvoir cancéreux. Les 15 clones ainsi obtenus manifestaient tous une malignité élevée et permanente.

Dans de récentes Communications ([1]), ([2]), nous avons rapporté la mise en évidence, dans une association *in vitro* de deux souches de cellules adaptées en culture depuis plusieurs années par Sanford et coll. ([3]) et ayant des caractères marqueurs distincts, d'une nouvelle cellule M cumulant les chromosomes ainsi que certains caractères biologiques des deux composants.

Les deux souches qui ont servi à l'association provenaient, l'une de la lignée N 1 hautement cancéreuse pour les souris isologues C 3 H, l'autre de la lignée N 2 ne donnant chez les mêmes souris que de très rares tumeurs à évolution retardée et lente. Les cellules M, apparues dans les cultures mixtes, montraient un avantage sélectif vis-à-vis de la lignée N 1 *in vitro* et vis-à-vis de la souche N 2 *in vitro*. Ainsi, les tumeurs obtenues lors de l'inoculation de ces cultures à la souris C 3 H étaient essentiellement composées de cellules de type M. Notre première étude des propriétés des cellules M ([2]) avait été effectuée sur des populations cellulaires issues de ces tumeurs, où la présence d'un résidu de cellules N 1, N 2, ou de cellules de l'hôte n'était pas exclue.

L'objet de ce travail a été :

1° de répéter les expériences antérieures d'association de cellules N 1 et N 2, afin d'isoler les cellules M directement à partir des cultures mixtes, avant tout passage sur l'animal;

2° d'étudier les caractéristiques des cellules M en populations pures obtenues par clonage;

3° d'étudier, au cours de passages répétés, la stabilité de ces caractéristiques.

A cette fin, nous avons associé, en culture mixte *in vitro*, 5.10^6 cellules de la souche N 1 T 7 (dérivée de la souche N 1) et autant de cellules de la souche N 2. Les vérifications effectuées avant cette association ont révélé : 1° Pour la N 1 T 7, un caryotype à nombre modal de 55-56 chromosomes, uniquement télocentriques; et un pouvoir de produire, avec un million de cellules des tumeurs à évolution rapide, tuant en moins de 50 jours 100 % des souris inoculées; 2° Pour la N 2, un nombre modal de 62 chromosomes parmi lesquels 10-12 métacentriques; et absence de toute tumeur chez 35 souris inoculées, chacune avec 2 millions de cellules.

Soixante-dix-huit jours après l'association, nous avons effectué un clonage à partir de cultures mixtes, et avons pu établir cinq lignées cellulaires pures de type M, portant les nos 5, 6, 7, 9 et 10.

Parallèlement, nous avons cloné les souches cellulaires MST 3 et MST 5 provenant des tumeurs d'expériences précédentes, où la sélection en faveur des cellules M s'est opérée spontanément. Nous avons obtenu par ce moyen des lignées cellulaires clonales nos 1, 2, 4, 12, 17, 19, 20, 21 et 22.

Morphologiquement, ces lignées se ressemblaient, présentant toutes des points communs à la fois avec les cellules de type N 1 et avec celles du type N 2.

L'analyse des caryotypes a révélé des nombres chromosomiques, groupés surtout autour des valeurs 100-115, mais avec étalement de chiffres assez considérable. Des chromosomes métacentriques étaient présents régulièrement, leur nombre variant entre 3 et 11. Certains de ces chromosomes rappelaient nettement ceux de la lignée N 2. Le chromosome télocentrique extra-long, caractéristique des souches N 1, était reconnaissable uniquement dans le clone M no 2.

Toutes les lignées clonales M, après inoculation à l'animal, se sont montrées hautement malignes : tous les animaux (69/69) inoculés avec un million de cellules en provenance de différents clones M, ont succombé en moins de 50 jours, avec des tumeurs atteignant en moyenne 20 mm de diamètre. Cependant, histologiquement ces tumeurs à grosses cellules rondes ou polygonales différaient distinctement des sarcomes fusicellulaires produits par les cellules N 1, ainsi que des tumeurs anaplasiques à petites cellules rondes apparaissant parfois avec la souche N 2 (4).

TABLEAU I.

Caractéristiques de cellules clonales M communes avec...	N 1.	N 2.
Morphologie cellulaire :		
Ramifications et prolongements cytoplasmiques	+	
Enchevêtrements en cultures riches	+	
Membranes cytoplasmiques arrondies		±
Tendance à arrangement en mosaïque		+
Cellules géantes de grande étendue		+
Chromosomes :		
Plus de 90 % de chromosomes télocentriques	+	
Chromosomes télocentriques extra-longs	parfois	
Chromosomes à deux bras toujours présents		+
Production de tumeurs :		
Période de latence de six jours ou moins	+	
100 % de tumeurs avec 1 million de cellules ou plus	+	
Rapidité de croissance	+	
100 % de mortalité de souris en moins de deux mois		+
Faible croissance sur membrane chorioallantoïdienne		+
Production facile d'infection latente avec le virus du polyoma		+

Deux autres caractères, celui de produire facilement des associations stables avec le virus infectieux du polyome, ainsi que celui de ne donner qu'une croissance faible sur la membrane chorioallantoïdienne d'œufs embryonnés de poulets, rattachaient ces souches plutôt à la N 2 qu'à la N 1.

Dans le tableau I nous avons analysé les caractéristiques de souches clonales M, qu'elles ont en commun, soit avec la N 1, soit avec la N 2.

Conclusions. — Dans quatre expériences conduites indépendamment, [dont une en dehors de notre laboratoire ([5])], l'association *in vitro* de cellules d'une lignée hautement cancéreuse N 1 et d'une lignée N 2 apparentée mais quasi non cancéreuse, a abouti à l'apparition de cellules M, cumulant certaines caractéristiques chromosomiques, morphologiques et biologiques des deux lignées mises en association.

Les 14 lignées cellulaires clonales de type M, isolées soit directement des cultures mixtes, soit des tumeurs animales dans lesquelles la sélection en faveur des cellules M s'est opérée spontanément, se sont révélées très semblables.

Le caryotype de ces cellules, tout en étant variable dans certaines limites, maintenait son aspect intermédiaire et dans une certaine mesure additif, comportant des chromosomes métacentriques identifiables de la souche N 2 et un excès de chromosomes télocentriques propre à la souche N 1, avec parfois un chromosome marqueur de cette souche.

Malgré plusieurs caractères des cellules M communs avec la souche N 2, leur pouvoir de produire des tumeurs était de même ordre que celui de la souche hautement cancéreuse N 1, bien que leur aspect histologique restait différent. Dans l'ensemble, les propriétés des clones M se sont montrées stables pendant une période d'observation approchant actuellement une année.

A la lumière de ces données, il semble se confirmer que l'interaction entre cellules somatiques en culture *in vitro* avec transfert ou recombinaison de leur matériel génétique et formation de cellules de type nouveau, doit être envisagée comme un des modes possibles de leur transformation *in vitro*.

(*) Séance du 28 août 1961.

([1]) G. Barski, S. Sorieul et Fr. Cornefert, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1825.

([2]) G. Barski, S. Sorieul et Fr. Cornefert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 26, 1961, p. 1269-1290.

([3]) K. K. Sanford, G. D. Likely et W. R. Earle, *J. Nat. Cancer Inst.*, 15, 1954, p. 215-237.

([4]) G. Barski, J. L. Biedler et Fr. Cornefert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 26, 1961, p. 865-875.

([5]) S. Sorieul et B. Ephrussi, *Nature*, 190, 1961, p. 653.

(*Institut Gustave-Roussy, Laboratoire de Culture de tissus et Virologie, Villejuif, Seine.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 SEPTEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

CORRESPONDANCE.

L'INSTITUT MATHÉMATIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'UNION DES RÉPUBLIQUES SOCIALISTES SOVIÉTIQUES annonce qu'une Cérémonie aura lieu le 14 septembre de cette année, pour célébrer le 70e anniversaire de la naissance et le 45e anniversaire de l'activité scientifique d'IVAN MATVEEVITCH VINOGRADOV, Correspondant de l'Académie. Un télégramme de félicitations sera envoyé.

L'Académie est informée de la réunion du 2e CONGRÈS INTERNATIONAL DE MÉDECINE CYBERNÉTIQUE, qui se tiendra à Amsterdam, du 16 au 19 avril 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Ciba Foundation. Study group nº 10. *Biological activity of the leucocyte, in honour of Professor A. Vannotti.*

DÉLÉGATIONS.

M. JOSEPH PÉRÈS est désigné pour représenter l'Académie à la réunion organisée par la ROYAL SOCIETY à Londres, le 28 septembre prochain, en vue d'une coopération plus étroite entre les Académies des différents pays.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATHIQUE. — *Sur l'évaluation des erreurs de détermination des solutions d'une classe d'équations intégrodifférentielles aux dérivées totales.* Note de M. **Demeter Mangeron** et **M. L. E. Krivochéine**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. L'intérêt croissant accordé dans ces derniers temps aux problèmes relatifs aux équations intégrodifférentielles ([1]), ([2]) et aux problèmes à la frontière pour les équations aux dérivées partielles non elliptiques ([3]), ([4]), ([5]), nous ont conduit à l'étude d'une classe d'équations intégrodifférentielles aux dérivées totales au sens de M. M. Picone ([6]), ([7]).

Nous nous proposons d'énoncer ci-dessous, dans l'ordre d'idées de l'évaluation des erreurs de détermination des solutions de quelques problèmes à la frontière, bien posés au sens de M. J. Hadamard, relatifs à une classe d'équations intégrodifférentielles, les théorèmes suivants, dont la démonstration ainsi qu'un certain nombre de détails constitueront le sujet d'une Note à paraître dans le *Bulletin de l'Institut Polytechnique de Jassy.*

2. Théorème I. — *Le problème de Goursat*

$$(1)\qquad [D^i u]_{x=a}=[D_i u]_{y=b}=0 \qquad (i=1, 2, \ldots, n-1)$$

pour l'équation linéaire intégrodifférentielle aux dérivées totales

$$(2)\qquad D^n u(x, y)-\lambda(n-1)!^2[A(x, y)\, u(x, y)+B(x, y)\, D^r u(x, y)]$$
$$=(n-1)!^2\left[f(x, y)+\lambda\iint_P E(x, y, \xi, \eta)\sum_0^n F_p(\xi, \eta)\, D^p u(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta\right].$$

où Du *est la dérivée seconde au sens de M. M. Picone,* $Du\equiv\partial^2 u/\partial x\,\partial y$, $A(x, y)$, $B(x, y)$, $E(x, y, \xi, \eta)$, $F_p(\xi, \eta)$ *sont des fonctions continues par rapport aux arguments réels* x, y, ξ, η, *non identiquement nulles dans* P_1 *et* $P-P_1$,

$$P=\{a\leq x;\, \xi\leq c;\, b\leq y, \eta\leq d\};\qquad P_1=\{a\leq\xi\leq x;\, b\leq\eta\leq y\},$$

λ *est un paramètre et* $u(x, y)$ *est la solution cherchée, ou bien son équivalent, exprimé par*

$$(3)\qquad u(x, y)=(n-1)!^{-2}\iint_{ab}^{xy}[(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1}S(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta$$
$$\equiv(n-1)!^2\iint_{P_1}[(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1}S(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta,$$

$$(4)\qquad S(x, y)-\lambda\iint_P R(x, y, \xi, \eta)\, S(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta=F(x, y),$$

où S (x, y) *est la nouvelle fonction inconnue,* $R(x, y, \xi, \eta)$ *est définie par*

$$R(x, y, \xi, \eta) \equiv \begin{cases} C(x, y, \xi, \eta) + D(x, y, \xi, \eta), & (\xi, \eta) \in P_1, \\ D(x, y, \xi, \eta) & (\xi, \eta) \in P - P_1, \end{cases}$$

et $C(x, y, \xi, \eta)$, $F(x, y)$ *et* $D(x, y, \xi, \eta)$ *sont des fonctions connues, fournit, dans l'hypothèse*

$$(5) \qquad l = 1 - |\lambda_0| \max_P \iint_P |R(x, y, \xi, \eta)| \, d\xi \, d\eta > 0$$

(*lorsqu'on ne connaît pas le noyau résolvant*) *l'évaluation*

$$(6) \qquad |u(x, y) - u_s(x, y)| \leqq \beta[(x-a)(y-b)]^n : [l . n!^2], \qquad (x, y) \in P,$$

où $\beta = \max |\beta(x, y, \lambda_0)|$,

$$(7) \quad \begin{cases} \beta(x, y, \lambda_0) \equiv \sum_s^0 \lambda_0^i \left[v_i(x, y) - \lambda_0 \iint_P R(x, y, \xi, \eta) v_i(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta \right] - F(x, y) \\ S(x, y) = \sum_0^\infty \lambda_0^i v_i(x, y), \\ v_0(x, y) \equiv F(x, y); \qquad v_i(x, y) \equiv \iint_P R(x, y, \xi, \eta) v_{i-1}(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta \qquad (i = 1, 2, \ldots) \end{cases}$$

et la solution exacte est donnée par

$$(8) \qquad u(x, y) = (n-1)!^{-2} \iint_{P_1} [(x-\xi)(y=\eta)]^{n-1} \sum_0^\infty \lambda_0^i v_i(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta,$$

tandis que la solution approchée considérée est définie par

$$(9) \qquad u_s(x, y) = (n-1)!^{-2} \iint_{P_1} [(x-\xi)(y-n)]^{n-1} \sum_0^s \lambda_0^i v_i(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta.$$

THÉORÈME II. — *Dans l'hypothèse où l'on est assuré de l'unicité et de l'existence de la solution du problème ci-dessus, sans que la condition* (5) *soit remplie, l'évaluation de l'erreur commise sur la solution est donnée par*

$$(10) \quad |u(x, y) - \bar{u}(x, y)| \leqq \varpi_1(\lambda) \, \varpi_2(\lambda) \, [(x-a)(y-b)]^n : x!^2, \quad (x, y) \in P, \quad 0 \leqq |\lambda| \leqq h,$$

où l'on a supposé que le domaine P *est couvert d'un réseau rectangulaire* $\Delta x = h_1$, $\Delta y = h_2$,

$$(11) \qquad S(x, y) = F(x, y) + \lambda \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^s d_{ij} R(x, y, x_i, y_j) S(x_i, y_j) + \lambda S(x, y),$$

$$(12) \qquad S(x_m, y_\sigma) = F(x_m, y_q) + \lambda \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^s d_{ij} R(x_m, y_q, x_i, y_j) S(x_i, y_j) + \lambda S(x_m, y_q)$$

et, par suite,

(13) $$S(x_i, y_j) = \alpha_{ij}(\lambda) + \sum_{m=1}^{k} \sum_{q=1}^{s} \delta_{ijmq}(\lambda) S(x_m, y_q),$$

$$\det \| d_{ij} R(x_m, y_q, x_i, y_j) \| \neq 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, x; j = 1, 2, \ldots, t),$$

la solution approchée du système (1), (2) *étant donnée par*

(14) $$\bar{u}(x, y) = (n-1)!^{-2} \iint_{P_1} [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1} \bar{S}(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta$$
$$\equiv (n-1)!^{-2} \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{s} d_{ij} \alpha_{ij}(\lambda) \iint_{P} [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1} R(\xi, \eta, x_i, y_j) \, d\xi \, d\eta$$

et

(15) $$S(x, y) = \iint_{P} R(x, y, \xi, \eta) S(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta - \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{s} d_{ij} R(x, y, x_i, y_j) S(x_i, y_j)$$
$$\equiv \gamma(x, y) + \lambda \iint_{P} R_1(x, y, \xi, \eta) S(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta,$$

(16) $$|S(x, y) - \bar{S}(x, y)|$$
$$\leq |\lambda| \max |S(x, y)| \left[1 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{s} |d_{ij}| \sum_{m=1}^{k} \sum_{q=1}^{s} |\delta_{ijmq}(\lambda) R(x_m, y_q, x_i, y_j)| \right]$$
$$\equiv \max |S(x, y)| \, w_1(\lambda),$$

(17) $$\max_{P} |S(x, y)| \leq w_2(\lambda), \qquad 0 \leq |\lambda| \leq h.$$

3. Mentionnons ici que la méthode élaborée peut fournir sans modifications essentielles l'évaluation des erreurs commises sur les solutions du problème à la frontière (2).

Enfin, l'extension des problèmes résolus est possible encore dans diverses directions parmi lesquelles les équations intégrodifférentielles

$$K[u] = f(x_1, x_2, \ldots, x_n) + \mu \int_{R} S[x_1, x_2, \ldots, x_n; t_1, t_2, \ldots, t_n, u(.)] \, dR,$$

où K (.) et S (.) sont des opérateurs linéaires analogues à ceux considérés par M. D. Mangeron ou bien à ceux qui en constituent la généralisation considérée par M. Yu. M. Bérézanski (5).

(1) J. V. Bykoff, *Sur quelques problèmes concernant la théorie des équations intégrodifférentielles* (*Kirg. Gos. Univ.*, Frunze, 1937, 327 pages); *Sur quelques méthodes de construction des solutions des équations intégrales et intégrodifférentielles* (*Akad. Nauk Kirg. S.S.S.R.*, Frunze, 1961, 110 pages).

(2) L. E. Krivochéine, *Solution approximative de quelques problèmes relatifs aux équations intégrodifférentielles* [*Thèse d'habilitation* (*Cand. sc. phys. Math.*), Sredneasiatski Univ., Taškent, 1958].

(3) D. Mangeron, *Rend. Accad. Sc. fis., mat.*, Napoli, (4), 2, 1952, p. 1-2.

(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 94, 544 et 1022.

(5) Yu. M. Bérézanski, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* 122, n° 6, 1958, p. 959-962.

(6) M. Picone, *Ann. Sc. Univ. Jassy*, 1re Sect., 26, n° 1, 1940, p. 183-232.

(7) D. Mangeron, *Bull. Inst. Polyt. Jassy*, 3 (7), nos 3-4, 1957, p. 49-51.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques problèmes de Cauchy dégénérés avec des coefficients opérateurs.* Note de M. **Robert Carroll**, transmise par M. Henri Villat.

Cette Note donne des théorèmes d'existence et d'unicité pour certains problèmes de Cauchy dégénérés.

On utilise les notations de M. Lions [*voir* [1] et [2]]. Soient V et H ($V \subset H$) deux espaces de Hilbert avec V dense dans H, la topologie de V étant plus fine que celle induite par H. Les produits scalaires dans V et H sont désignés par (( )) et ( ) respectivement. Soit $(u, v) \to a(t, u, v)$ une forme sesquilinéaire continue sur $V \times V$ avec $t \to a(t, u, v) \in C'[o, b]$, $o \leq b < \infty$, pour $(u, v) \ni V \times V$, et $a(t, u, v) = \overline{a(t, v, u)}$. On suppose que $\{B(t)\}$ soit une famille d'opérateurs hermitiens bornés dans H avec $t \to B(t) \in \mathcal{E}'(\mathcal{L}_s(H, H))$. Soient les fonctions ψ, q (données) et ω, δ, φ, J (dépendant de ψ, q) des fonctions numériques positives continues sur (o, b) dont le comportement quand $t \to o$ sera précisé dans la suite. On prend un $s \leq b$ et admet que ψ, φ et $q \to o$ avec $q \in C'(o, b)$ (de telles limites signifient dans cette Note : à la limite quand $t \to o$, sauf mention explicite du contraire).

On considère l'espace hilbertien $\mathcal{F}_s$ des fonctions u sur $[o, s]$ telles que $u(o) = o$, $\psi u' \in L^2(H)$ et $\omega u \in L^2(V)$ avec $\| u \|^2_{\mathcal{F}_s} = \int_0^s (\|\omega u\|^2 + |\psi u'|^2 dt$ [les dérivées sont prises au sens des distributions sur (o, s) à valeurs dans H, *cf.* [3]]. Soient $\mathcal{H}_s$ l'espace des fonctions h satisfaisant aux conditions $h(s) = o$, $(1/\psi) h \in L^2(H)$, $(1/\psi) h' \in L^2(H)$, $(q/\omega) h \in L^2(V)$ et $\mathcal{K}_s$ l'espace préhilbertien des fonctions k telles que $k = \int_0^t \varphi h \, d\xi$, $h \in \mathcal{H}_s$, avec

$$\| k \|^2_{\mathcal{K}_s} = \int_0^s \left(\| \delta k \|^2 + \left| \frac{1}{\varphi\psi} k' \right|^2 \right) dt.$$

On pose maintenant le problème suivant. Soit

$$(1) \qquad E_s(u, k) = \tilde{E}_s(u, h) = \int_0^s \{ q a(t, u, h) + (B(t) u', h) - (u', h') \} dt.$$

Problème 1. — *On donne une fonction f avec $\psi f \in L^2(H)$ et l'on cherche une fonction $u \in \mathcal{F}_s$ telle que $\tilde{E}_s(u, h) = \int_0^s (f, h)\, dt$ pour toute $h \in \mathcal{H}_s$.*

Bien entendu, résoudre le problème 1 c'est trouver s et des espaces $\mathcal{F}_s$, $\mathcal{H}_s$ (dépendant seulement de la fonction ω connue) de manière que l'équation ci-dessus soit satisfaite. Une fois trouvée sur $[o, s]$, une solution unique

peut être étendue de façon unique à $[s, b]$ par des résultats de J. L. Lions [*voir* ([2])].

Existence. — D'après le théorème de Banach-Steinhaus il suit des hypothèses sur $a(t, u, v)$ que $|a(t, u, h)| \leqq c\,\|u\|.\|h\|$ et $|a'(t, u, h)| \leqq c_1\|u\|.\|h\|$ [*voir* ([4])]. On suppose que $a(t, u, u) \geqq \alpha\,\|u\|^2$ et pose $\rho = \varphi/q$; en remarquant que $(1/\varphi\psi)\,k' \in L^2(H)$ on démontre le

LEMME 1. — *Soit :*

$$\text{(i)}\quad \varphi\psi^2 \in L^\infty; \qquad \text{(ii)}\quad \omega \leqq \delta; \qquad \text{(iii)}\quad \omega^2\rho^2 \in L';$$

$$\text{(iv)}\quad \delta^2\int_0^t \omega^2\rho^2\,d\xi \in L'; \qquad \text{(v)}\quad \frac{1}{\rho}\int_0^t \omega^2\rho^2\,d\xi \in L^\infty; \qquad \text{(vi)}\quad \varphi'\psi^2 \in L^\infty;$$

$$\text{(vii)}\quad \left(\frac{1}{\rho\delta^2}\right) \in L^\infty; \qquad \text{(viii)}\quad \left(\frac{1}{\rho}\right)'\frac{1}{\delta^2} \in L^\infty,\ \rho' \geqq 0,$$

Alors $\mathcal{H}_s \subset \mathfrak{F}_s$ *algébriquement et topologiquement et*

$$(2)\quad 2\,\mathrm{Re}\,E_s(k, k) \geqq \int_0^s \|\delta k\|^2\left\{-\alpha\left(\frac{1}{\rho}\right)'\frac{1}{\delta^2} - \frac{c_1}{\rho\,\delta^2}\right\}dt + \int_0^s \left|\frac{1}{\varphi\psi}k'\right|^2\{\varphi'\psi^2 - 2\beta\varphi\psi^2\}\,dt.$$

La formule (2) indique les propriétés requises des fonctions δ, φ et nous nous contentons ici de fournir des fonctions naturelles ayant ces propriétés sans chercher le meilleur choix. On prend

$$\varphi = \int_0^t \left(\frac{c_2}{\psi^2}\right)d\xi \qquad \text{et} \qquad \rho = \frac{1}{d_1} + \int_t^s c_3\delta^2\,d\xi \qquad \text{où}\quad \delta_1 > 0,$$

en supposant que $\rho \to 0$ et $\rho'/\rho \to \infty$. Alors en posant $\omega^2 = \rho'/\rho^{2-\varepsilon}$, $0 < \varepsilon < 1$, les conditions (i) à (viii) ont lieu pour s suffisamment petit et d'ailleurs $\mathrm{Re}\,E_s(k, k) \geqq \Omega\,\|k\|^2_{\mathcal{H}_s}$. Ensuite on démontre facilement que $u \to E_s(u, k) : \mathfrak{F}_s \to \mathbb{C}$ est continue pour $k \in \mathcal{H}_s$ fixe et évidemment $k \to L_s(k) = \int_0^s (f, h)\,dt : \mathcal{H}_s \to \mathbb{C}$ est continue. Donc en se servant d'un théorème de J. L. Lions ([2]), ([5]) on a le

THÉORÈME 1. — *On suppose que* $\rho \to 0$, $\rho'/\rho \to \infty$, *et que* $a(t, u, v)$ *et* $B(t)$ *satisfont aux conditions indiquées. Pour chaque* $(\mathfrak{F}_s, \mathcal{H}_s)$ *attaché à une fonction* ω *définie comme ci-dessus il existe une solution du problème l si s est assez petit.*

On remarque que : (ix) $(q'\psi^2/q)\int_0^t d\xi/\psi^2 \leqq 1 - \varepsilon_1$ pour t petit entraîne $\rho'/\rho \to \infty$.

Unicité. — On suppose que $\tilde{E}_s(u, h) = 0$, $\forall h \in \mathcal{H}_s$. Soit $h = -\int_t^s u\,J\,d\xi$, $h' = uJ$, $J \to \infty$. On démontre que si : (*a*) $(J^2/\omega^2)\int_0^t (1/\psi^2)\,d\xi \in L'$; (*b*) $J/\omega\psi \in L^\infty$; (*c*) $(J^2/\omega^2)\int_0^t (q^2/\omega^2)\,d\xi \in L'$ ont lieu alors $h \in \mathcal{H}_s$. En posant

(*d*) $J \int_0^t 1/\psi^2 \, d\xi \in L^\infty$; (*e*) $-J'/\omega^2 = \hat{c}$, $J' \leqq 0$; (*f*) $J/J' \to 0$, on a le

LEMME 2. — *Si (a) à (f) sont satisfaites et* $(q/J)'/q/J \to \infty$ *il existe* $c_4 < 0$ *tel que pour s petit*

$$(3)\quad c_4 \int_0^s |\omega u|^2 \, dt \leqq \int_0^s \left\| \frac{q}{\omega} h \right\|^2 \left\{ \alpha \left(\frac{q}{J}\right)' - c_1 \left(\frac{q}{J}\right) \right\} \frac{\omega^2}{q^2} \, dt + \int_0^s |\omega u|^2 \left\{ -\frac{J'}{\omega^2} - \frac{\hat{\beta}}{\omega^2} \int_t^s J \, d\xi - (2\beta + t\bar{\beta}) \frac{J}{\omega^2} \right\} dt \leqq 0.$$

Maintenant on prend $J' = -\hat{c}\omega^2$, $J = (\hat{c}/1 - \varepsilon)\, \varphi^{\varepsilon-1}$ et il s'ensuit que $J \to \infty$ et que (*a*), (*c*) à (*f*) ont lieu si $\varphi \to 0$, $\varphi'/\varphi \to \infty$. D'ailleurs si (ix) reste en vigueur (*b*) est remplie. D'autre part si $Q = \lim (q' \psi^2/q) \int_0^t (1/\psi^2) \, d\xi$ existe on aura $(q/J)'/q/J \to \infty$ (on remarque qu'il résulte aussi de cela que $Q \geqq 0$ de nécessité). On démontre le

THÉORÈME 2. — *On suppose que* $Q = \lim q'\psi^2/q \int_0^t (1/\psi^2) \, d\xi$ *existe et que* $q \geqq \left[\int_0^t (d\xi/\psi^2) \right]^{1-\varepsilon_1}$, $0 < \varepsilon_1 < 1$. *Alors il existe des fonctions* $\omega \to \infty$, $\omega \notin L^2$, *telles que le problème 1 ait une solution unique pour s assez petit [sous les hypothèses données pour* $a(t, u, h)$ *et* $B(t)$*].*

On remarque que si $Q > 0$ on a $q \leqq \left[\int_0^t (d\xi/\psi^2) \right]^{\varepsilon_2}$, $\varepsilon_2 < 1$, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \leqq 1$. Les conditions sur q et ψ peuvent être remplacées par des conditions plus faibles mais aussi plus compliquées en apparence; nous nous bornons ici à l'énoncé ci-dessus.

On peut poser le problème 1 pour $\hat{\mathcal{H}}_s$ au lieu de $\mathcal{F}_s$, $\hat{\mathcal{H}}_s$ le complément de $\mathcal{H}_s$ pour $\| \ \|_{\mathcal{H}_s}$. On trouve alors une $\hat{u} \in \mathcal{H}_s$ par les mêmes procédés que ci-dessus. Puisque $\hat{\mathcal{H}}_s \subset \mathcal{F}_s$ il résulte du théorème 2 que $\hat{u} = u$. De plus, en utilisant la démonstration du théorème cité de M. Lions donné dans (2) on démontre le

THÉORÈME 3. — *Sous les hypothèses du théorème 2 la solution unique u du problème 1 appartient à* $\hat{\mathcal{H}}_s$ *et l'on a* $\| u \|_{\hat{\mathcal{H}}_s} \geqq c \left(\int_0^s |\psi f|^2 \, d\xi \right)^{1/2}$.

Ces résultats généralisent sous quelques rapports certains des résultats de M. Krasnov (6).

(1) J. L. LIONS, *Tech. Reports* 1-3, University of Kansas, 1957.
(2) J. L. LIONS, *Rend. Sem. Mat. Fis. di Milano*, 28, 1959.
(3) L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, 7, 1957, p. 1-141; 8, 1958, p. 1-209.
(4) J. L. LIONS et B. MALGRANGE, *Math. Scand.*, 8, 1960, p. 277-286.
(5) J. L. LIONS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3028.
(6) M. L. KRASNOV, *Mat Sbornik*, 49, (91), 1959, p. 29-84.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Essai d'interprétation de l'influence de la pression sur le module de rigidité de deux verres irradiés aux neutrons.* Note de M. **Jean Paymal** et Mlle **Christiane Susse**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons précédemment indiqué [1], que l'irradiation neutronique de deux verres au bore modifiait la pente β des droites [2] traduisant l'influence de la pression sur le module de rigidité des verres; nous proposons ici une explication de ces modifications à partir des changements structuraux subis par ces matériaux.

Rappelons [3] qu'on attribue aux trajectoires des particules une région dite « zone chaude » correspondant à des chocs inélastiques et une région dite « zone de déplacement » ou « zone de trempe » dans laquelle une grande proportion des atomes a été éjectée (*fig.* 1). Cette dernière pourrait être entourée d'une zone de compaction [4]. Les valeurs initiales de β pour les deux verres ($-1{,}0.10^{-11}\ \text{deg}^{-1}.\text{cm}^2$ pour le pyrex et $-0{,}20.10^{-11}\ \text{deg}^{-1}.\text{cm}^2$ pour le verre au plomb) sont, comme pour la silice ($-1{,}03.10^{-11}\ \text{deg}^{-1}.\text{cm}^2$) [5] négatives alors que β est positif pour tous les corps cristallisés. Cette anomalie semble liée à une structure ouverte comme l'anomalie de compressibilité de la silice [6]. La valeur algébrique de β refléterait le caractère plus ou moins ouvert de la structure.

1. *Verre pyrex.* — L'augmentation rapide en fonction de la dose (*fig.* 2) de la valeur algébrique de β constatée à des doses inférieures à $0{,}1.10^{18}\,\text{n.cm}^{-2}$ semble être imputable aux zones chaudes où il y aurait formation à la fois de nouvelles liaisons et d'une répartition métastable des cations alcalins, laquelle jouerait un rôle similaire à celui des interstitiels dans les métaux irradiés [7]. De cette nouvelle répartition des cations, il résulterait une augmentation des interactions à courte distance et par suite une augmentation de β; rappelons en effet que les dérivées des constantes élastiques par rapport à la pression sont beaucoup plus sensibles que ces constantes elles-mêmes à de telles interactions [8].

Pour des doses plus grandes que $0{,}5.10^{18}\,\text{n.cm}^{-2}$, β garde une valeur nettement supérieure à sa valeur initiale; cela indique pour le verre irradié une structure plus compacte, ce qui est en accord avec les conclusions d'une étude précédente [9] sur le poids spécifique et le module d'élasticité de ces mêmes verres.

La régression de β entre 0,1 et $0{,}2.10^{18}\,\text{n.cm}^{-2}$ peut être interprétée comme une diminution du volume de verre dont l'état est celui des zones chaudes au profit de celui des zones de compaction.

2. *Verre au plomb.* — Comme la température de recuisson du verre au plomb (460°) est inférieure à celle du pyrex (550°), on peut supposer que la température des zones chaudes n'a pas la même action dans les deux

verres considérés; en particulier, il pourrait y avoir dans ces zones, formations de liaisons dans le pyrex et ruptures de liaisons dans le verre au plomb.

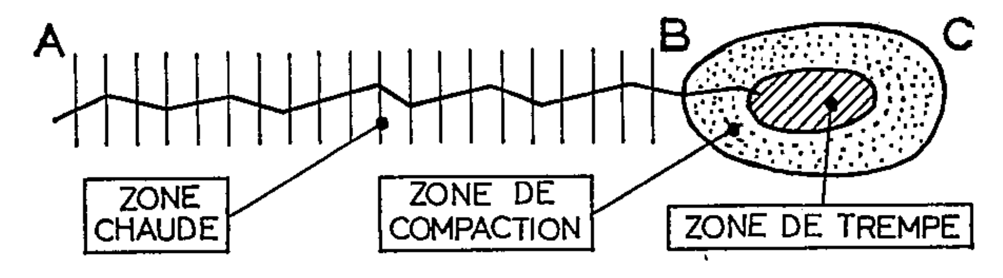


Fig. 1. — Représentation schématique des zones correspondant aux différents effets de l'irradiation.

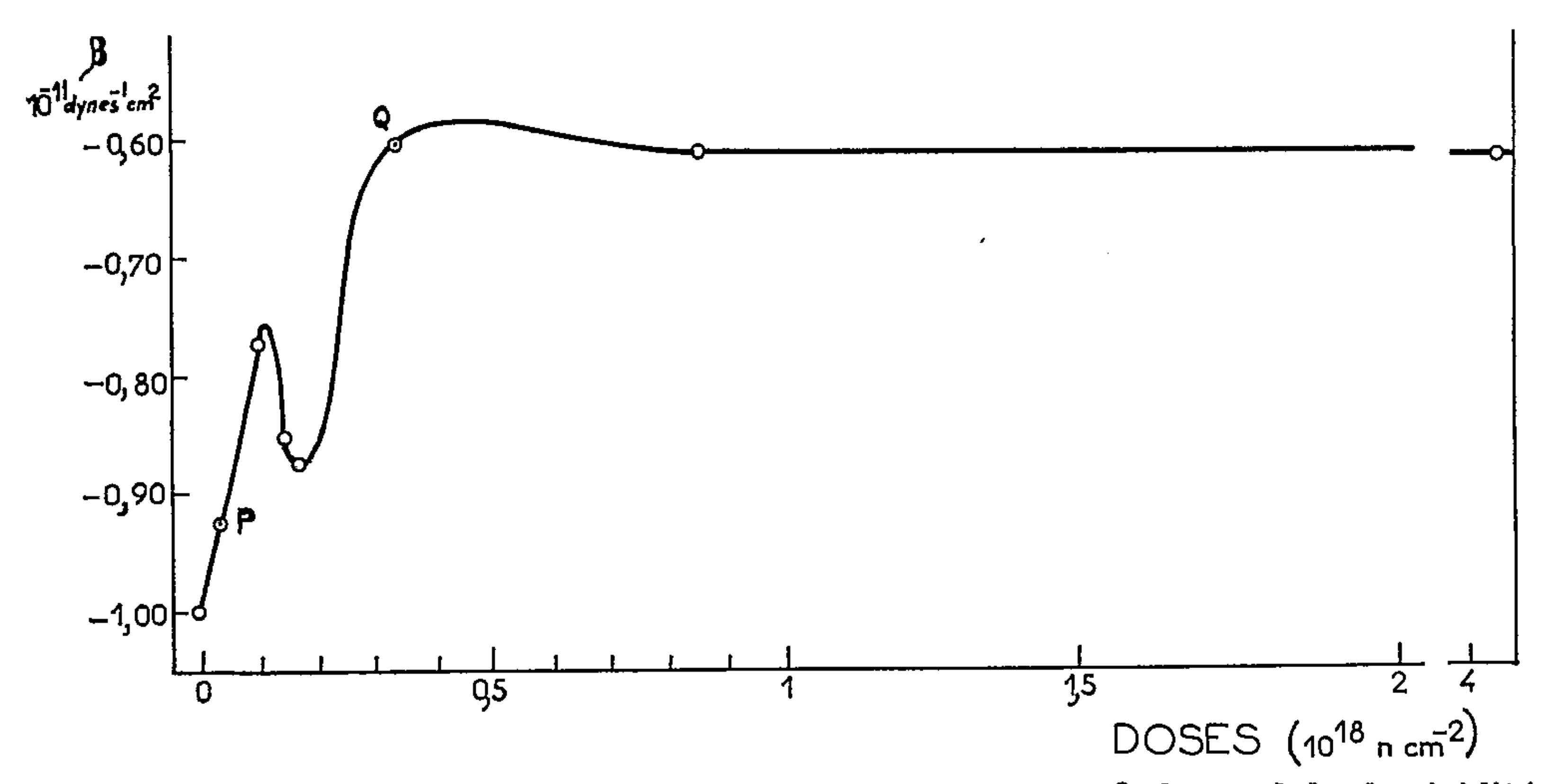


Fig. 2. — Verre pyrex. Variation du coefficient de pression β du module de rigidité en fonction de la dose d'irradiation.

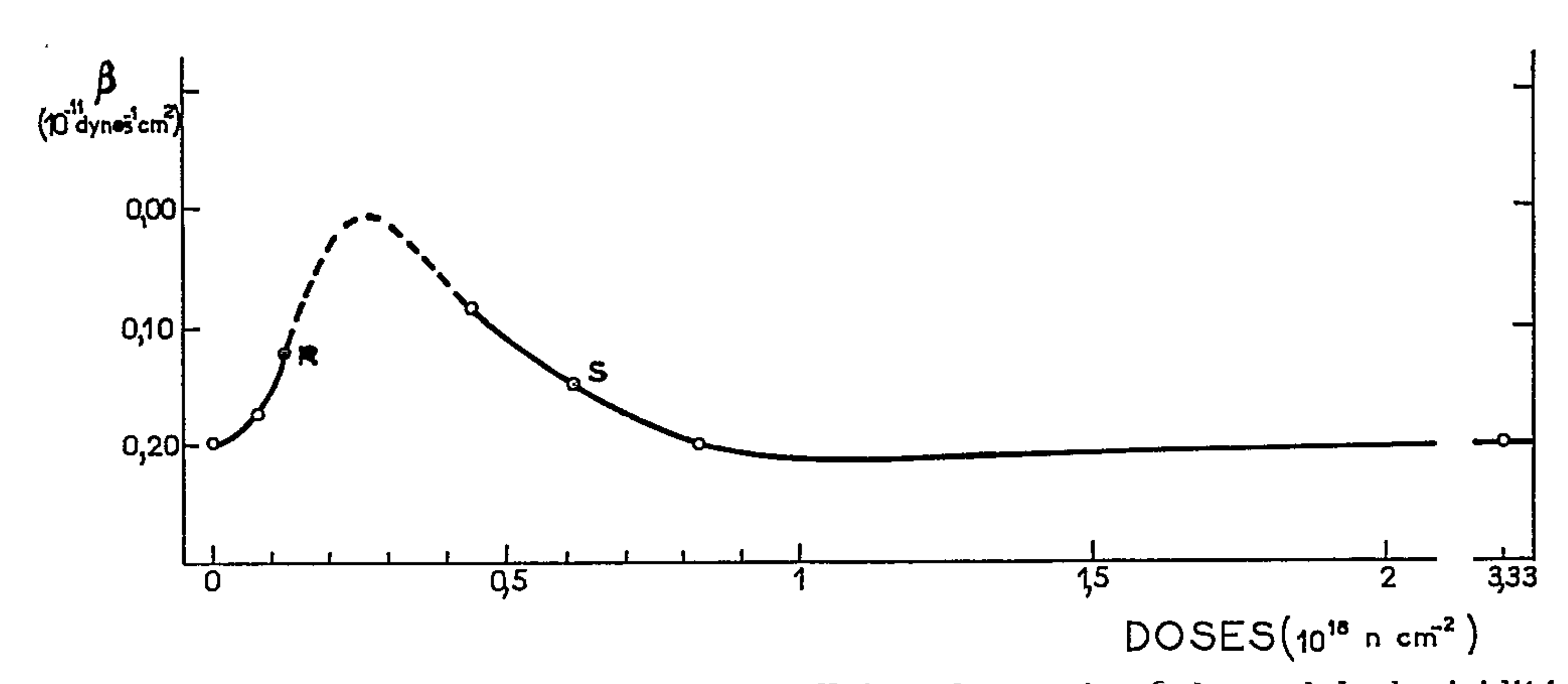


Fig. 3. — Verre au plomb. Variation du coefficient de pression β du module de rigidité en fonction de la dose d'irradiation.

Pour des doses d'irradiations croissantes, les variations de β (*fig.* 3) refléteraient les modifications suivantes :

1° destruction de certaines liaisons et apparition de cations en des positions métastables;

2° remise en place des cations sous l'influence de la pression des zones de déplacements et sans doute restauration partielle des liaisons détruites;

3° modification de la configuration générale due aux zones de déplacements (structure de verre trempé).

Ces différentes interprétations rendent compte également des variations du module de rigidité [1].

(1) G. SUSSE et J. PAYMAL *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 792.

(2) β, dérivée du module de rigidité par rapport à la pression.

(3) G. J. DIENES et G. H. VINEYARD, *Radiation effects in solids*, Interscience Publishers 1957.

(4) J. A. BRINKMAN, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 961.

(5) F. BIRCH, *J. Appl. Phys.*, 8, 1937, p. 129.

(6) O. L. ANDERSON et G. J. DIENES, *Non Crystalline Solids*, Fréchette, John Wiley Publ., 1960, p. 449.

(7) G. J. DIENES, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 228 et 87, 1952, p. 666.

(8) C. SUSSE et B. VODAR, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3825.

(9) J. PAYMAL, P. LE CLERC, M. BONNAUD et S. DE BONNERY, *C. R. du Colloque sur certains aspects de la dosimétrie des rayonnements*, Vienne, 7-11 juin 1960, p. 555 à 566.

(Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,
*52, boulevard de la Villette, Paris, 19*e
et Laboratoire des Hautes Pressions du C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge à haute résolution dans la région* 1,65 μ *pour les molécules de symétrie* C_{3v}. Note (*) de M. **Jacques Chaventon**, présentée par M. Jean Lecomte.

A l'aide d'un montage spectrographique à réseau du type Ebert-Fastie nous avons atteint une résolution de 60 000 dans la région de 6 000 cm⁻¹. Nous montrerons expérimentalement l'existence d'une bande parallèle et d'une bande perpendiculaire correspondant au premier harmonique

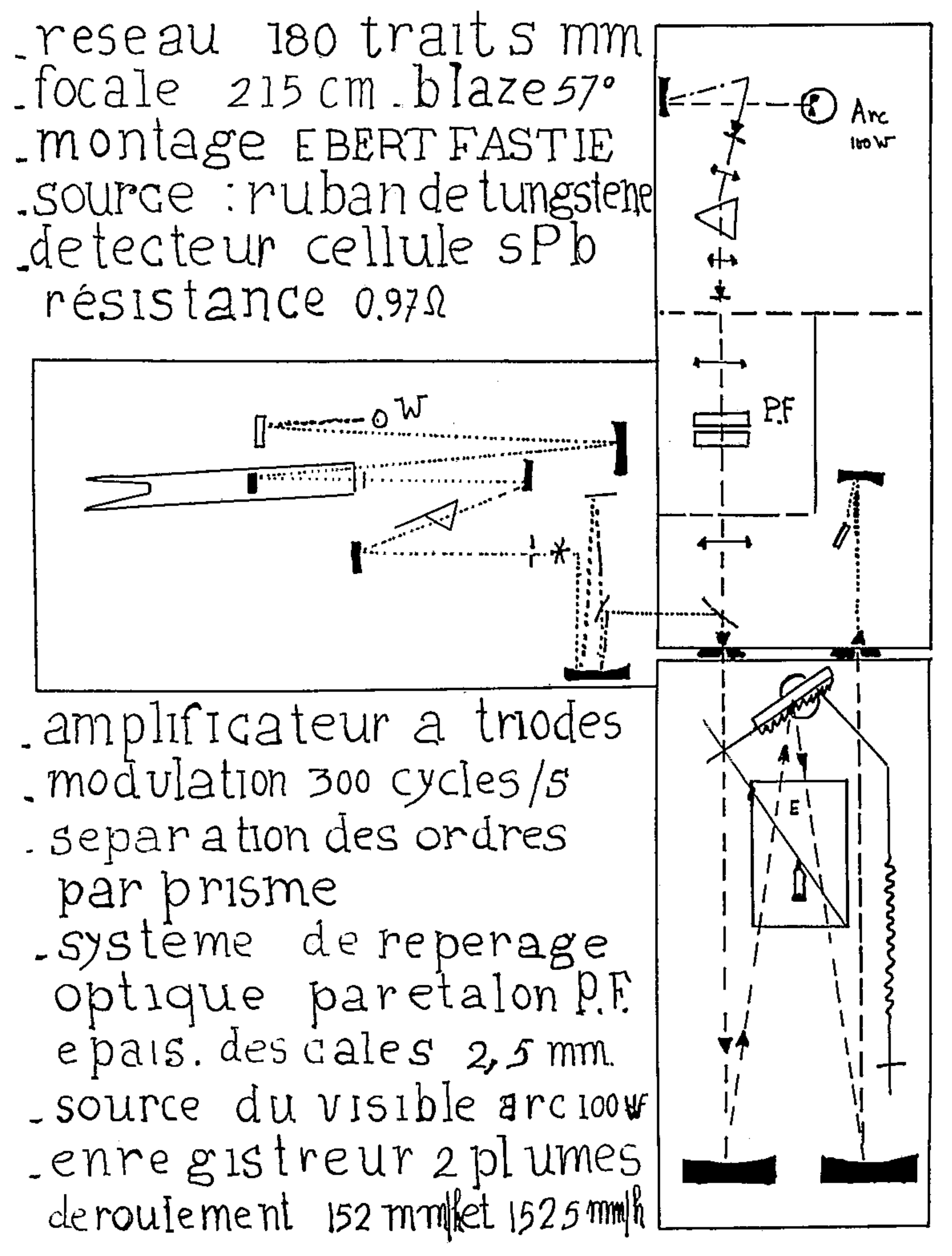


Fig. 1.

de la vibration asymétrique de valence du groupement méthyle dans les composés analogues aux dérivés monohalogénés du méthane : l'acétonitrile, le méthylacétylène.

Les caractéristiques du montage sont données par la figure 1. La figure 2

présente la résolution obtenue pour la branche centrale de la bande $2\nu_4$ perpendiculaire de ICH_3.

Résultats obtenus :

	Centre des bandes	
	$2\nu_6$ $CH_3—C\equiv CH$.	$2\nu_5$ $CH_3—CN$.
Composante parallèle	5 917,0	6 007,1
» perpendiculaire	5 952,7	5 966,9

La figure 3 donne les bandes perpendiculaires et parallèles ainsi que les positions des raies en cm^{-1} pour le vide.

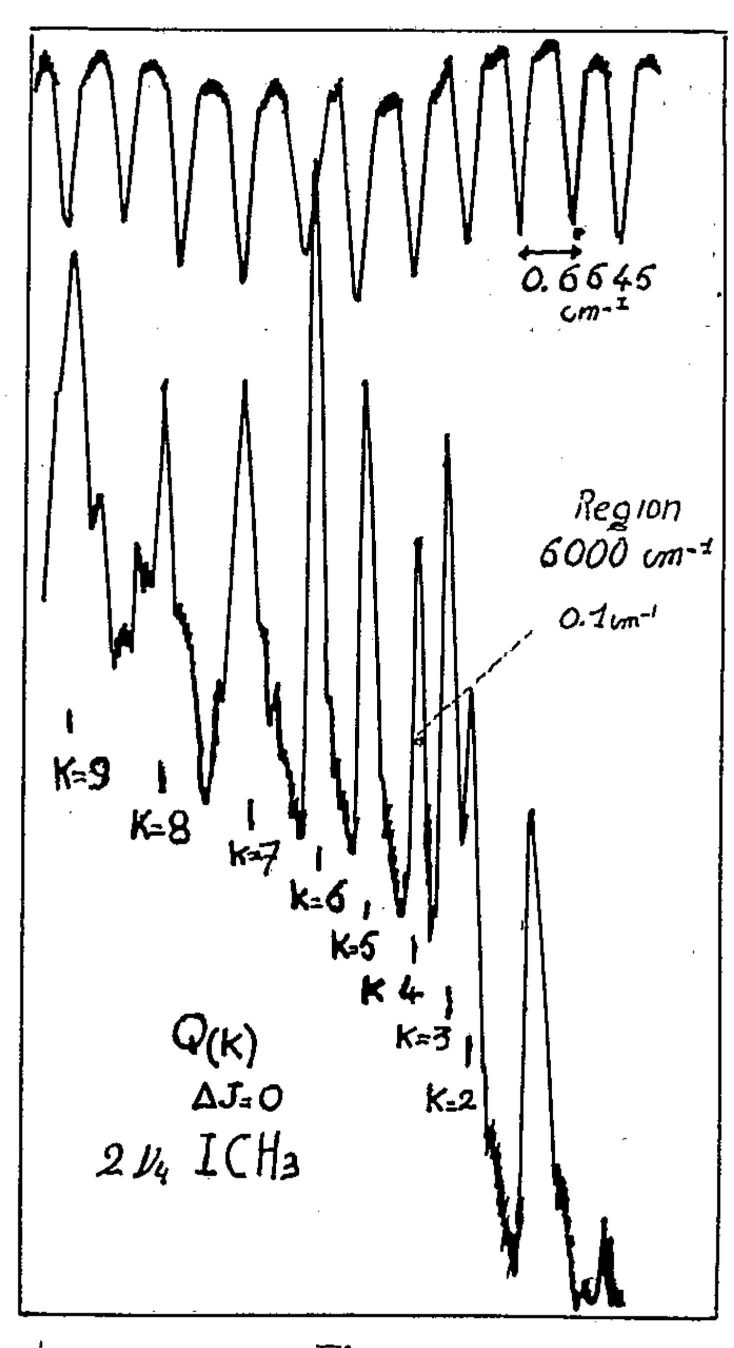


Fig. 2.

La détermination de $B'+B''$ conduit pour $CH_3—C\equiv CH$ à une valeur de $B'=0{,}2829\ cm^{-1}$ inférieure à $B''=0{,}2848\ cm^{-1}$, ce qui indique un léger accroissement de I_B au cours de la vibration comme pour les dérivés monohalogénés du méthane. Pour $CH_3—CN$ la détermination de $B'+B''$ conduit à une distance X-C qui se place sur la courbe exprimant les distances X-C en fonction de la masse X des différents motifs X (*fig.* 4). l'existence de bandes perpendiculaires nettement distinctes des bandes parallèles pour toutes les dérivés du type XCH_3 de symétrie C_{3v} étudiés jusqu'ici semble confirmer l'existence d'un phénomène de perturbation

vibrationnelle commun à toutes les molécules pour l'harmonique considérée. Cette perturbation systématique semble permettre d'éliminer parmi les

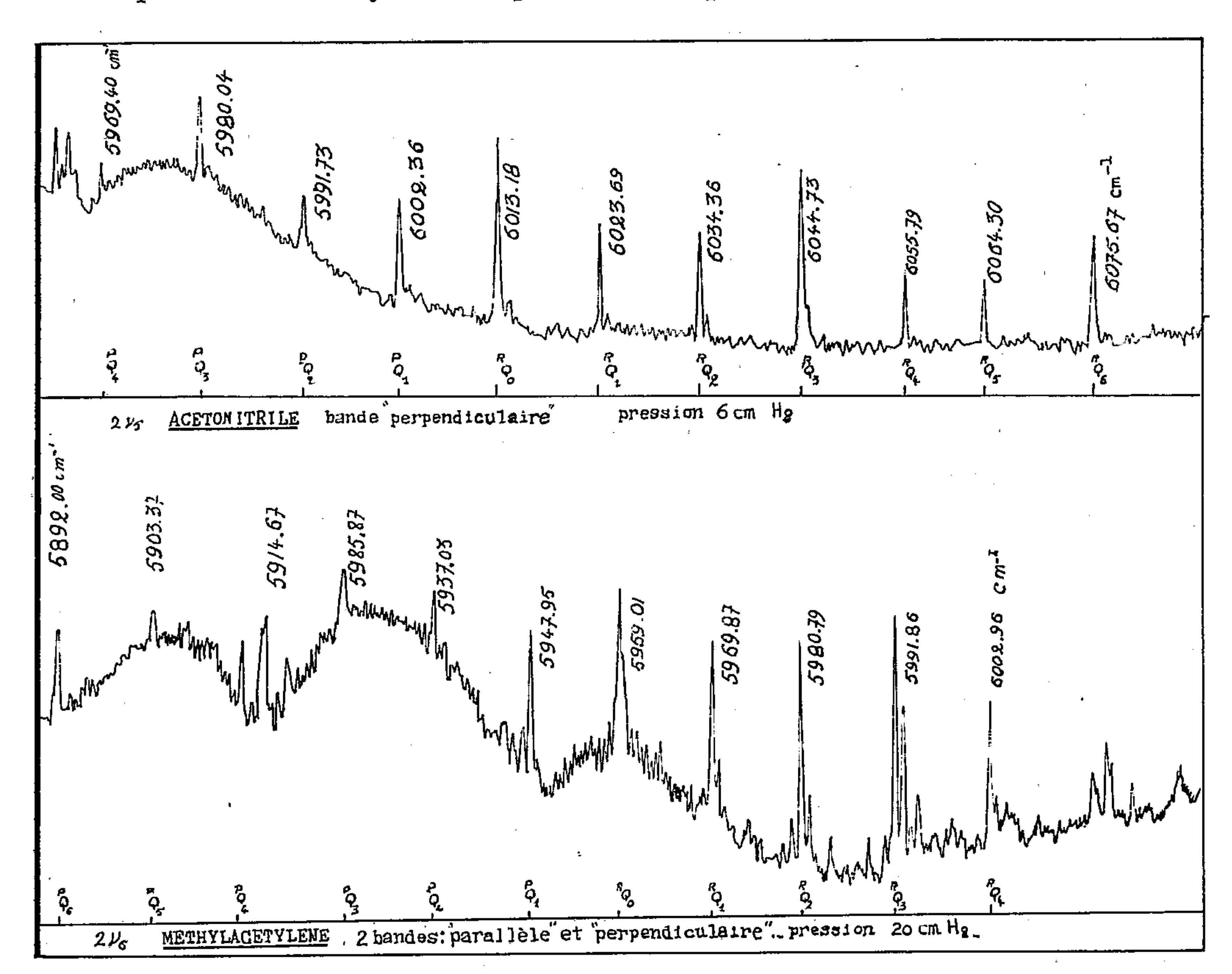


Fig. 3.

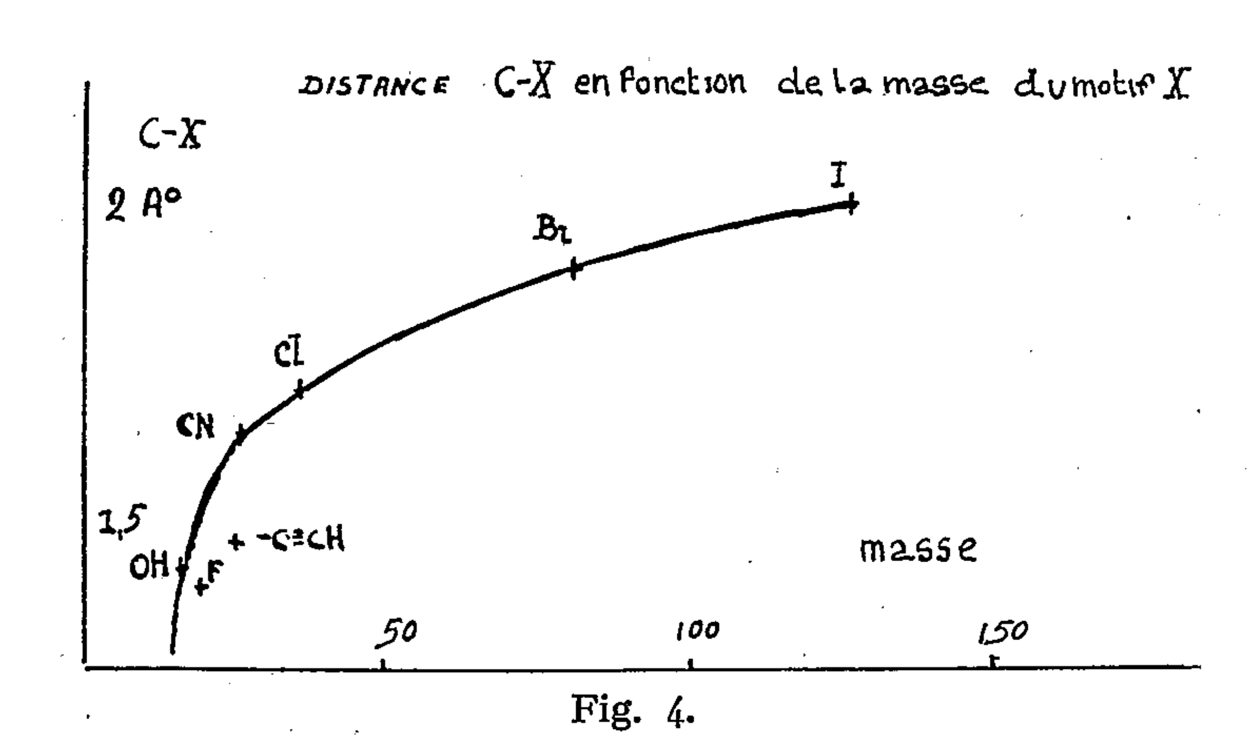


Fig. 4.

niveaux réagissant ceux où interviennent les vibrations C-X dont la fréquence varie beaucoup d'un substituant à X à un autre.

(*) Séance du 16 août 1961.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sections efficaces de l'oxygène 16 pour la production de carbone 14 par des protons de hautes énergies.* Note de M. **Murry A. Tamers** et Mme **Georgette Delibrias**, transmise par M. Francis Perrin.

Des cibles d'eau ont été irradiées entre 0,05 et 2,7 GeV afin de déterminer les sections efficaces pour la réaction ^{16}O (p, 3 p) ^{14}C. Les mesures de ^{14}C ont été effectuées à l'aide d'une installation de datage; les valeurs de section efficace trouvées sont constantes : 2,3 (± 0,5) mb et permettent de prévoir des quantités mesurables de cet isotope dans les météorites pierreuses.

En vue d'évaluer la production de ^{14}C par les protons cosmiques de haute atmosphère et de rechercher si des quantités mesurables de ^{14}C pourraient être formées dans les météorites, nous avons déterminé la section efficace de la réaction ^{16}O (p, 3 p) ^{14}C.

Les expériences ont été effectuées à l'aide de cibles d'eau distillée, irradiées par des protons de hautes énergies.

Les irradiations par des protons de 150 MeV ont été effectuées en faisceau externe, au synchrocyclotron d'Orsay et à une distance de 80 cm de la sortie du faisceau. La cible d'eau était contenue dans un récipient cylindrique, en pyrex, de 35 cm de diamètre et de 20 mm d'épaisseur.

Pour les irradiations aux protons d'énergie 2,7 GeV, l'eau distillée était contenue dans un récipient en aluminium; cette cible a été irradiée en faisceau interne au synchrotron « Saturne » à Saclay.

Des cibles de différentes longueurs ont été utilisées afin d'apprécier, à haute énergie, la contribution des protons secondaires à la formation de carbone 14. Dans la limite de reproductibilité de nos mesures, cette contribution n'a pas pu être mise en évidence.

L'intensité du faisceau de protons incidents a été évaluée à l'aide d'un moniteur constitué par une feuille d'aluminium mince, en mesurant le sodium 24 produit par la réaction (p, 3 pn) dans ^{27}Al. Les sections efficaces pour cette réaction sont données dans le tableau ci-après.

Après irradiation, l'extraction du radiocarbone a été effectuée directement dans la cible de verre : un barbottage lent d'oxygène dans l'eau chauffée entraîne les gaz dissous à travers de l'oxyde de cuivre, pour oxyder le CO en CO_2, puis à travers une solution d'ammoniaque. L'eau de la cible est ensuite évacuée par distillation; après quoi le verre est chauffé vers 400°C, sous atmosphère d'oxygène de façon à récupérer en CO_2 le ^{14}C qui peut être présent sous forme de carbone élémentaire; on a ajouté comme entraîneur 0,5 g d'anthracite qui est ainsi brûlé et tout le gaz carbonique est récupéré quantitativement dans la solution d'ammoniaque.

Dans le cas du récipient en aluminium, l'eau est transférée dans un récipient en verre; la paroi d'aluminium est rincée à l'ammoniaque et l'extraction du carbone est ensuite effectuée comme précédemment.

Les quantités de ^{14}C ainsi obtenues sont mesurées sous forme de CO_2, dans un compteur proportionnel à faible mouvement propre utilisé par ailleurs pour les datages archéologiques (¹).

Les sections efficaces trouvées sont présentées dans le tableau ci-dessous. Ces valeurs sont données avec une précision de ± 25 %.

Énergie des protons-incidents.	$^{16}O(p, 3p)^{14}C$ section efficace (mb).		Longueur des cibles (mm).	$^{27}Al(p, 3pn)^{24}Na$ sections efficaces utilisées (mb).
2,7 GeV	2,5	2,2	40	
2,7 »	1,9		40	10,5
2,7 »	2,6		20	
150 MeV	1,8	1,8	20	
150 »	1,5		20	9,3
150 »	2,1		20	
90-110 MeV	2,8		20	10,7 (115 MeV)
64- 82 »	2,6		20	10,5 (85 »)
44- 60 »	2,2		20	6,8 (65 »)
35- 47 »	1,0		10	3,9 (55 »)

Suivant les indications de E. L. Fireman et F. S. Rowland (²) une correction de 10 % a été appliquée à la valeur de la section efficace mesurée à 2,7 GeV afin de tenir compte de l'effet des neutrons secondaires sur le moniteur d'aluminium.

Cette valeur de section efficace peut être utilisée pour estimer les quantités de ^{14}C formé dans les météorites pierreuses par l'action des protons cosmiques; l'oxygène est en effet le constituant le plus abondant dans les chondrites. Par comparaison avec les résultats obtenus concernant la teneur en T des météorites (²), (³), on peut s'attendre à trouver une quantité de ^{14}C qui est de l'ordre de 3 désintégrations par minute dans 100 g de météorites pierreuses, à l'époque de leur chute sur la Terre. On peut ainsi envisager de procéder à des mesures d'âge ou de flux intégré, sur plusieurs millénaires, de protons primaires dans le système solaire.

(¹) M. T. Perquis, G. Delibrias et B. David, *B.I.S.T., C.E.A.*, 11, 1956.
(²) E. L. Fireman et F. S. Rowland, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 780.
(³) L. Currie, W. Libby et R. Wolfgang, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1557.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rectification au sujet d'une Note antérieure* [1]. Note (*) de M. **Éli Ruckenstein**, transmise par M. Gustave Ribaud.

De l'équation (10) jusqu'à l'équation (11) inclusivement le texte de la Note [1] doit être remplacé par le texte suivant :

$$(10) \qquad \mathrm{L}\,dx = \mathrm{V}\,dy = -\,\mathrm{N}_1\,a\,dz + \frac{q_\mathrm{L}}{l}\,ay^*\,dz \equiv -\,\mathrm{N}a\,dz,$$

où a représente la surface de contact entre les phases par unité de hauteur, z la distance jusqu'à la base de la colonne, L le débit molaire du liquide, V le débit molaire de la vapeur, y^* l'ordonnée de la courbe d'équilibre correspondant à l'abscisse x et q_L la quantité de chaleur transmise au liquide par conductivité, par unité de surface dans l'unité de temps. Dans ces équations, on a considéré que la quantité de chaleur q_L produit une vaporisation dans la masse du liquide et que $l_2 \approx l_1 \equiv l$. L et V sont constantes le long de la colonne, $q_\mathrm{L} \approx -q$, et N_1 peut être calculé en première approximation avec les équations (7) et (8).

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) E. Ruckenstein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2223.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarque sur la constante d'Eötvös.* Note (*) de MM. **Jean-François Joliet** et **Michel Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

Comme d'autres constantes physiques, la constante d'Eötvös (K = 2,1) paraît liée aux dimensions de la molécule. Dans le cas des chaînes normales : $C_nH_{2n+1}X$, cette constante tend vers une valeur très voisine de $0,34\,n^{2/3}$, c'est-à-dire croît indéfiniment avec n.

Bien qu'un tel sujet soit aujourd'hui désuet, il ne nous paraît pas inutile de signaler une relation simple expérimentale qui, s'appliquant aux paraffines et aux séries homologues linéaires, montre, comme l'avait remarqué Jeager, que la constante d'Eötvös croît avec le nombre d'atomes de carbone.

La relation d'Eötvös

$$(1)\qquad \frac{d\left(V^{\frac{2}{3}}\gamma\right)}{dT} = -K$$

peut s'écrire

$$(2)\qquad V^{\frac{2}{3}}\gamma\left(\frac{2}{3}\,\frac{1}{V}\,\frac{dV}{dT} + \frac{1}{\gamma}\,\frac{d\gamma}{dT}\right) = -K \qquad \text{ou} \qquad V^{\frac{2}{3}}\gamma\left(-\frac{2}{3}\,\frac{1}{\rho}\,\frac{d\rho}{dT} + \frac{1}{\gamma}\,\frac{d\gamma}{dT}\right) = -K.$$

Le volume molaire V croît proportionnellement à n; par conséquent si, pour n infini, ρ, $d\rho/dT$, γ et $d\gamma/dt$ tendent vers des limites qui n'annulent pas la parenthèse, K doit tendre vers une valeur de la forme $An^{2/3}$.

Nous avons montré [1] qu'au point de fusion, le volume molaire V_F est donné par la relation

$$V_F = 17,87\,n + 6,$$

où 17,87 cm³ est le volume d'encombrement du groupement CH_2. $V_F^{2/3}$ tend donc vers $17,87^{2/3}n^{2/3}$ et la densité vers $14,026/17,87 = 0,785$.

On sait, d'autre part, qu'au voisinage du point de fusion, $d\rho/dT$ tend vers 582.10^{-6}. La courbe expérimentale qui représente γ_F en fonction de n, pour $n \geqq 5$, est lentement décroissante (*fig.* 1). Quand n croît, γ_F tend vers une limite comprise entre 25 et 27 dynes/cm.

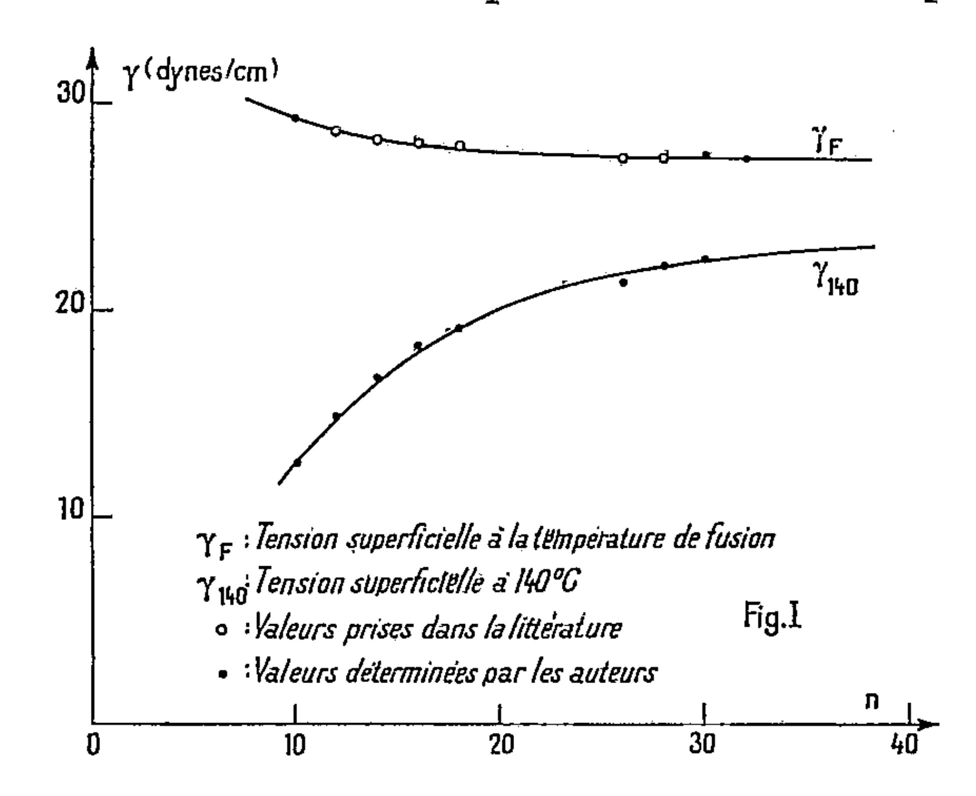
La figure 2, qui représente $d\gamma/dT$ en fonction de n, a une allure exponentielle et tend vers 0,06 dynes/cm/degré. On peut d'ailleurs retrouver sensiblement cette limite si l'on admet que, pour les paraffines, $d\gamma/dT$ est pratiquement constant dans un assez large intervalle de température allant de leur température de fusion θ_f à la température de fusion limite θ_F (comprise entre 130 et 140°C) des séries homologues linéaires.

A une température donnée [2], les tensions superficielles des composés linéaires $C_nH_{2n+1}X$ obéissent à la loi de convergence de Timmermans

et tendent vers une limite commune qui, à 30°C, est 32 ± 0,2 dynes/cm. Dans ces conditions,

$$\frac{d\gamma}{dT} = \frac{32,5 - 26}{105} = 0,062.$$

Bien entendu, on suppose qu'à 30°C, ces composés se trouvent à l'état liquide. En réalité, à cette température, à partir de $n = 19$, les paraffines sont cristallisées; mais, à 140°C, elles sont à l'état liquide et la courbe qui représente γ en fonction de n correspond à une réalité physique.



Portons ces valeurs expérimentales relatives aux longues chaînes

$$\left(V_F^{\frac{2}{3}} \to 17,87^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}; \quad \gamma_F = 26 \pm 1; \quad \frac{d\gamma}{dT} = 0,062 \pm 0,005; \right.$$
$$\left. \rho_F = 0,785; \quad \frac{d\rho}{dT} = 0,000\,582; \quad \theta_F = 135 \pm 5^\circ C \right)$$

dans la relation (2). On trouve $K \# 0,34 n^{2/3}$.

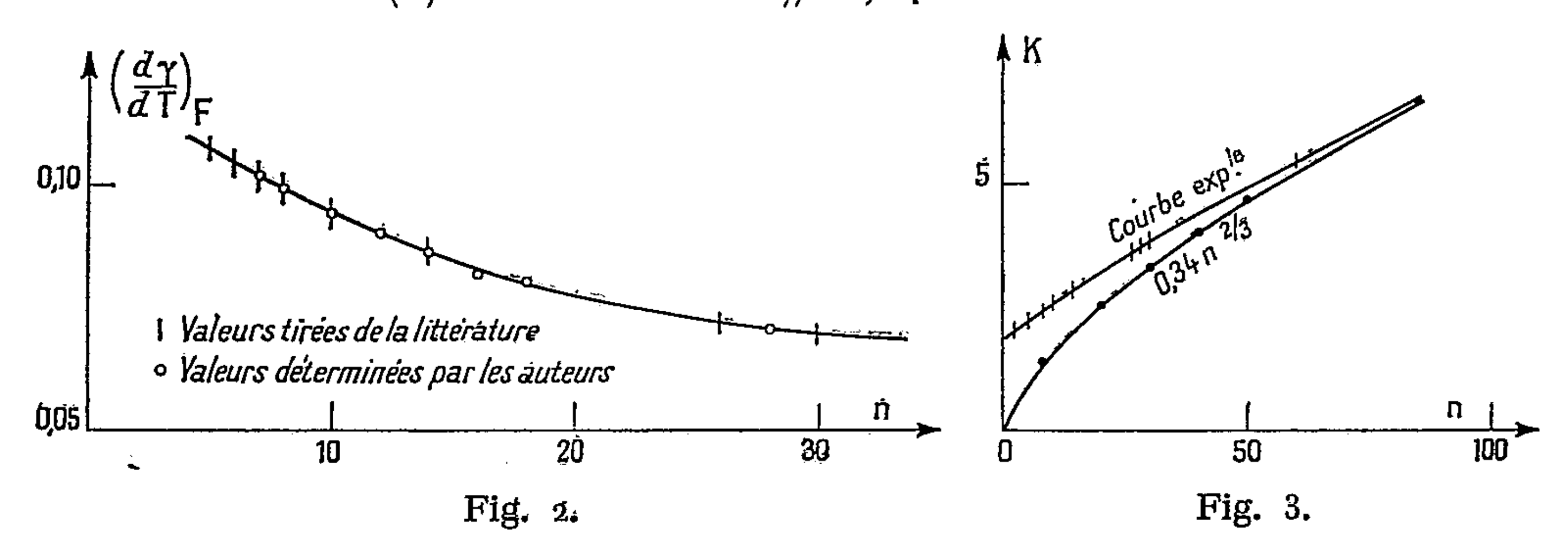


Fig. 2. Fig. 3.

La courbe qui représente les valeurs expérimentales de K en fonction de n doit donc tendre asymptotiquement vers la courbe : $K' = 0,34\, n^{2/3}$. La figure 3 semble confirmer cette conclusion.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) J.-F. JOLIET, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1776.

(2) J.-F. JOLIET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 322.

(*Collège Scientifique Universitaire de Limoges.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesures des chaleurs spécifiques vraies au microcalorimètre E. Calvet.* Note (*) de MM. **Édouard Calvet** et **Camille Dutheil**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons refroidi par effet Peltier divers échantillons liquides et solides placés dans un microcalorimètre E. Calvet et nous avons mesuré, d'une part l'abaissement de température, d'autre part la quantité de chaleur emmagasinée puis restituée par l'échantillon lorsqu'on cesse de produire l'effet thermique.

Mesure de l'écart de température entre le contenu de l'enceinte interne et le bloc calorimétrique. — Dans une Note précédente ([1]) l'un de nous a montré que l'emploi de l'effet Peltier pour chauffer ou refroidir la cellule laboratoire présente l'avantage d'assurer l'uniformité de la température dans l'enceinte interne lorsque le régime permanent est établi et aussi de supprimer la chute thermique entre les soudures externes et la paroi des alvéoles du bloc à température uniforme contre laquelle elles s'appuient.

Dans ces conditions, les couples détecteurs mesurent correctement la différence de température $\Delta\theta$ entre le bloc et le contenu de l'enceinte interne. Celle-ci peut être calculée à partir de la déviation D du spot du galvanomètre placé dans le circuit détecteur et des caractéristiques de ce circuit : R, sa résistance; n, nombre de couples détecteurs; ε, pouvoir thermoélectrique d'un couple; σ, sensibilité du galvanomètre mesurée en ampères pour une déviation de 1 mm sur une échelle placée à 1 m du miroir,

$$\Delta\theta = \frac{R\sigma D}{n\varepsilon}.$$

Ce qui est très remarquable, c'est qu'à l'équilibre, $\Delta\theta$ ne dépend pas du contenu de la cellule laboratoire constituant l'enceinte interne; cela est dû au fait suivant : les fuites thermiques provenant de l'enceinte interne ont lieu uniquement par les parois de cette enceinte recouverte de thermocouples.

La figure ci-dessous représente les thermogrammes obtenus avec un même courant Peltier dans le cas d'une cellule vide a et dans celui d'une cellule contenant 10 g d'eau b.

Mesure de la quantité de chaleur Q *emmagasinée par l'échantillon étudié lorsque sa température diffère de* $\Delta\theta$ *de celle du bloc.* — Pour l'évaluer, nous enregistrons la déviation du galvanomètre au cours du régime permanent obtenu par chauffage (ou refroidissement) créé par l'effet Peltier constant; puis, nous coupons cet effet Peltier. Le retour au zéro expérimental inscrit sur le thermogramme limite avec l'axe de ce zéro une aire S qui est propor-

tionnelle à la quantité de chaleur restituée par le contenu de l'enceinte interne. Lorsque l'enceinte interne est vide, on a

$$Q_0 = KS_0 = \mu \Delta \theta,$$

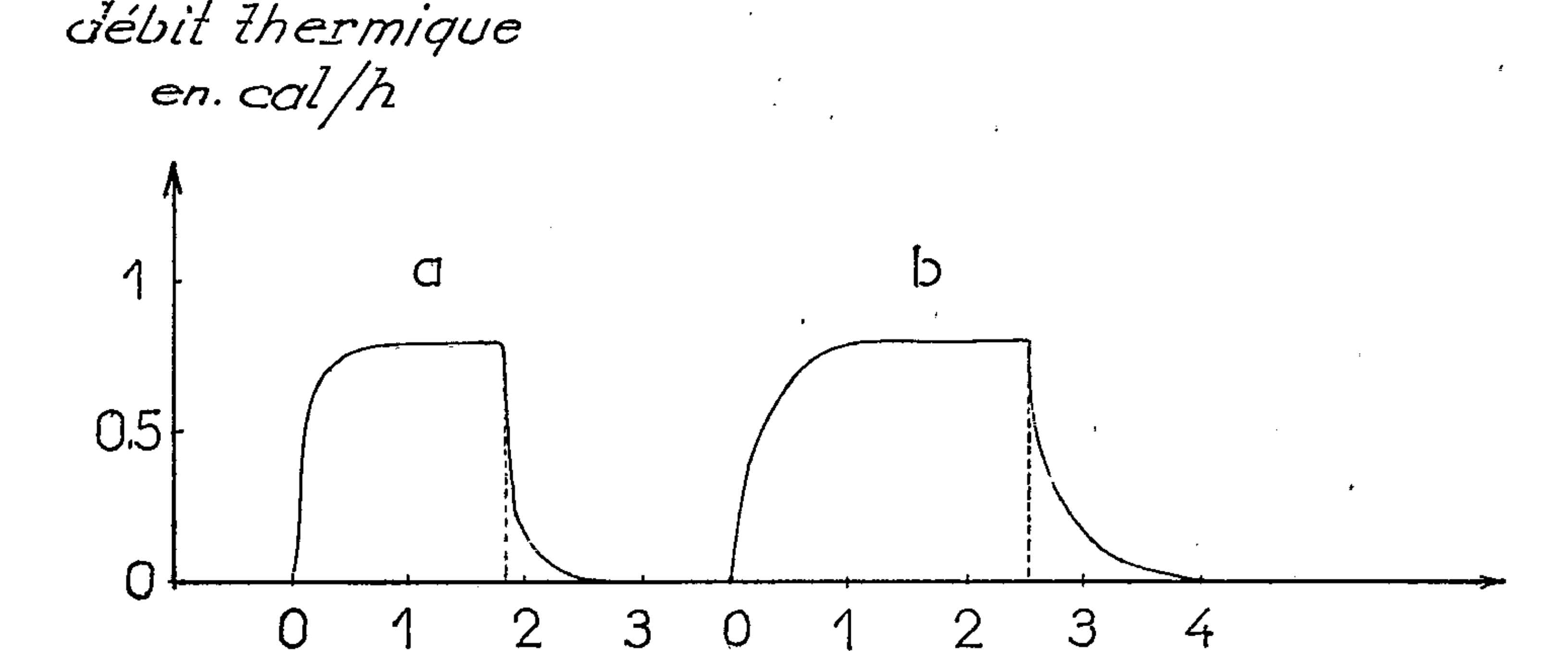
μ étant la capacité calorifique de l'enceinte interne vide.

Lorsqu'on introduit dans cette enceinte interne un échantillon de capacité calorifique *mc*, on a

$$Q = KS = (mc + \mu)\,\Delta\theta,$$

la valeur *de* $\Delta\theta$ *étant indépendante du contenu de la cellule*, on déduit

$$C = \frac{K(S - S_0)}{m\,\Delta\theta} = K\frac{(S - S_0)}{mD}\,\frac{n\varepsilon}{R\sigma} = A\frac{S - S_0}{mD}.$$



La constante K est déterminée par l'étalonnage en déviation du microcalorimètre. Nous avons utilisé pour cela une aiguille de radium dont le débit thermique avait été préalablement soigneusement évalué.

Avantage de cette méthode. — 1° La température de la cellule témoin reste invariable et son seul rôle est celui d'une tare fixe. Dans ces conditions, il n'est plus nécessaire de réaliser avec rigueur deux éléments microcalorimétriques jumelés identiques au point de vue thermique et électrique. On réalise avec deux éléments un peu différents, quelque chose d'analogue à une double pesée.

2° La différence de température $\Delta\theta$ et la quantité de chaleur restituée Q sont directement accessibles sur un même thermogramme.

La méthode précédemment décrite ([1]) présente cependant l'intérêt de fournir directement la différence d'aire $S - S_0$.

Précision des mesures. — Les thermogrammes sont très reproductibles. La précision des mesures est limitée par l'évaluation des aires S et S_0 et par la connaissance du pouvoir thermoélectrique ε; on peut compter sur une précision de l'ordre de 1 %.

On remarquera que l'utilisation d'un échantillon témoin tel que l'eau dont on connaît parfaitement la chaleur spécifique, permet la détermination de la constante A à une température définie.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) E. CALVET et N. TIKHOMIROFF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3952.

(Institut de Microçalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., Marseille.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur une relation entre le potentiel d'oxydoréduction des quinones et les énergies des orbitales moléculaires mises en jeu dans le transport d'électrons.* Note de Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu que, dans une série de quinones apparentées, l'évolution du potentiel d'oxydoréduction est parallèle à celle du gain d'énergie de résonance accompagnant le passage de la quinone à l'hydroquinone, cette corrélation découlant de l'équation qui relie le potentiel à la variation d'énergie libre au cours de l'oxydoréduction ([1]).

Nous montrons ici qu'il est également possible d'établir une corrélation entre les potentiels d'oxydoréduction et d'autres indices énergétiques des systèmes quinone-hydroquinone plus directement caractéristiques du déplacement des électrons. Il s'agit là d'une double corrélation entre le potentiel et, d'une part l'énergie de la plus haute orbitale occupée (p. h. o. o.) de l'hydroquinone, et d'autre part, l'énergie de la plus basse orbitale libre (p. b. o. l.) de la quinone.

La première partie du tableau I donne, pour les substances représentatives de la série des *para*-quinones, les valeurs du potentiel E^0 et celles des orbitales en question calculées selon l'approximation de Hückel de la méthode des orbitales moléculaires ([2]). On constate que *lorsque le potentiel croît, la plus basse orbitale libre de la quinone s'abaisse et, en même temps, la plus haute orbitale occupée de l'hydroquinone s'abaisse également.*

L'examen de la deuxième partie du tableau I, qui se rapporte à l'effet de différents substituants placés dans la même position du squelette naphtoquinonique, montre que la double corrélation indiquée se maintient même pour des variations très faibles de structure. Enfin, le tableau II montre que la corrélation est valable quel que soit le signe de la variation du potentiel induite par un substituant sur un squelette donné.

La signification de cette corrélation apparaît lorsqu'on se rappelle qu'une substance a un pouvoir donneur d'électrons d'autant plus grand que sa plus haute orbitale occupée est située plus haut, et qu'elle a un pouvoir accepteur d'électrons d'autant plus grand que sa plus basse orbitale libre est plus basse ([3]). La double corrélation constatée traduit donc le fait que si un système quinone-hydroquinone A a un potentiel d'oxydoréduction plus élevé qu'un autre système B, la quinone du système A est un meilleur accepteur d'électrons que la quinone du système B et, en même temps, l'hydroquinone du système A est un moins bon donneur d'électrons que celle du système B : il s'ensuit, par conséquent, que le

TABLEAU I.

Substance.	E^0 (25°, alcool) ([1]), ([5]).	p. h. o. o. de l'hydroquinone (en β).	p. h. o. l. de la quinone (en β).
	0,71	0,63	—0,23
	0,53	0,45	—0.27
	0,48	0,41	—0,33
	0,40	0,30	—0,35
	0,15	0,23	—0,44
Naphtoquinone	0,48	0,41	—0,33
CH_3-2 »	0,41	0,39	—0,34
OH -2 »	0,36	0,36	—0,38
NH_2-2 »	0,27	0,28	—0,42

TABLEAU II.

Substance.	Signe de la variation de E^0 par rapport à la benzoquinone.	p. h. o. o. de l'hydro-quinone (en β).	p. b. o. l. de la quinone (en β).
Cyanobenzoquinone	+	0,65	—0,18
Benzoquinone		0,63	—0,23
Aminobenzoquinone	—	0,43	—0,30

système A oxydera le système B. Cette représentation traduit en langage électronique la convention adoptée dans la définition des potentiels standards ([4]).

([1]) G. E. K. BRANCH et M. CALVIN, *The theory of organic chemistry*, Prentice Hall, New York, 1941.

([2]) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1951.

([3]) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Proc. Natl. Acad. Sc. U. S.*, 44, 1958, p. 1197; *Rev. Mod. Phys.*, 32, 1960, p. 428.

([4]) L. FIESER et M. FIESER, *Organic Chemistry*, Heath and Co, Boston, 1950.

([5]) L. FIESER et M. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 491.

ÉLECTROCHIMIE. — *Deux nouveaux borures de manganèse obtenus par électrolyse ignée.* Note de Mme **Suzanne Aléonard**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Par électrolyse ignée du bain $KBF_4 + Mn_3O_4$, nous avons mis en évidence, outre la formation déjà connue de MnB, celle de Mn_3B_4 et l'existence de deux nouveaux borures de manganèse, de formules probables MnB_{12} (ou MnB_{10}), et MnB_4, ce dernier étant tétragonal.

La première étude du système bore-manganèse est due à Kiessling ([1]), ([2]), ([3]). Si de nombreux auteurs avaient déjà signalé l'existence des deux borures MnB et MnB_2 ([4]) à ([10]), c'est à lui que l'on doit la confirmation de l'existence et l'étude cristallographique des quatre borures : Mn_4B orthorhombique, Mn_2B tétragonal, MnB orthorhombique [étudié simultanément par Brewer ([11])] et Mn_3B_4 orthorhombique. Kiessling n'a pu confirmer l'existence du borure MnB_2 qui n'a été préparé et étudié que récemment par Aronsson ([12]), Binder et Post ([13]), et Fruchart et Michel ([14]). Mais ces derniers viennent de montrer que ce borure peut évoluer en donnant Mn_3B_4 et une autre phase à laquelle ils attribuent la formule MnB_4.

Tous ces borures ont été préparés par synthèse à partir des éléments; seul MnB a été obtenu par électrolyse ignée ([15]).

De précédents travaux ([16]) ont montré la possibilité de préparer une série de borures par électrolyse d'oxydes métalliques dissous dans des mélanges fondus à base de fluoborate de potassium. Il nous a donc paru intéressant d'étudier les alliages bore-manganèse obtenus par ce procédé.

Les conditions expérimentales de nos essais sont les mêmes que précédemment ([16]). Des mélanges constitués par 50 g de fluoborate de potassium, additionnés de fluorure de potassium et de quantités variables d'oxyde Mn_3O_4 ont été fondus sous argon dans un creuset de graphite. Les électrolyses ont été effectuées à la température constante de 950°. Le creuset joue le rôle d'anode et la cathode est constituée par une tige de molybdène fixée dans une électrode de graphite.

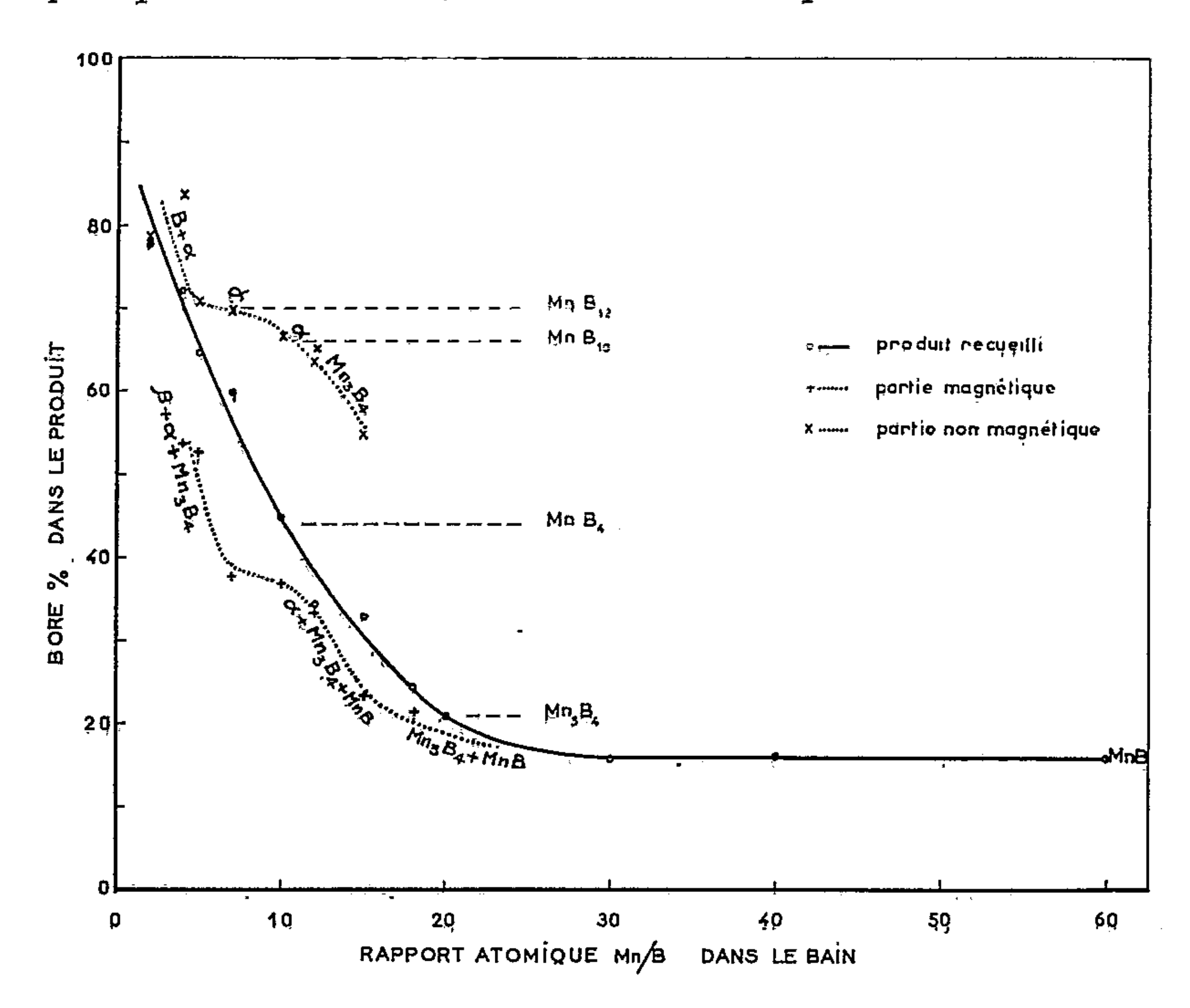
Pour une durée d'électrolyse d'une heure à intensité constante de 20 A, on observe un brusque saut de tension au bout d'un temps proportionnel à la concentration du bain en oxyde de manganèse; c'est ce que nous avons déjà observé lors de la préparation des borures de fer, nickel, cobalt, tungstène et molybdène. Mais contrairement aux essais précédents, le saut de tension ne correspond pas à l'épuisement du bain en métal, mais seulement à son épuisement en oxyde; il y aurait donc transformation partielle de l'oxyde de manganèse en sel fluoré, probablement en cours d'électrolyse. Une étude plus approfondie de ces bains est en cours.

Le produit cathodique, isolé après traitements à l'eau froide, a été soumis à l'analyse chimique. Un triage à l'aimant a permis de séparer

grossièrement les parties magnétiques et non magnétiques recueillies au cours d'un même essai : elles ont été analysées séparément et soumises à un examen cristallographique ([18]). Ce dernier montre qu'en plus des borures connus MnB et Mn_3B_4, tous deux magnétiques, deux autres borures peuvent également se former :

— l'un, que nous appellerons « phase α », toujours présent dans la partie non magnétique, soit avec Mn_3B_4, soit avec du bore en excès;

— l'autre, que nous appellerons « phase β », présent dans les produits magnétiques pauvres en bore, avec Mn_3B_4 et la phase α.



Les résultats de nos essais sont reportés sur la figure 1 où sont indiquées en fonction de la composition du bain électrolysé, la teneur en bore et la nature des différents produits obtenus.

Grâce aux diagrammes Debye-Scherrer réalisés avec le rayonnement Kα du fer, nous avons pu, en effet, isoler les raies caractéristiques de deux nouvelles phases.

Phase α : Position des raies et intensités :

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
3,65...........	f	2,49.........	m+	1,718.........	m
3,50...........	F	2,472.........	m+	1,666.........	m
2,85...........	m	1,820.........	m	1,525.........	m
2,68...........	m	1,751.........	m	1,484.........	f
2,58...........	m	1,728.........	m	1,470.........	f+

Ces raies sont très sensiblement celles que Michel et Fruchart attribuent à un borure MnB_4 ([14]) : d'après nos analyses chimiques, elles nous semblent

plutôt correspondre à un borure de formule MnB_{10} ou MnB_{12}, ce qui expliquerait sa structure assez complexe.

Phase β. — Il a été possible d'indexer les raies de cette phase, qui serait tétragonale, avec pour paramètres : $a = 6{,}28$ Å et $c = 8{,}38$ Å.

	$\sin^2\Theta$			
d(Å).	Observé.	Calculé.	*hkl.*	I.
6,30	0,02.367	0,02.375	100	m
4,39	0,04.871	0,04.750	110	m
3,90	0,06.153	0,06.085	111	m
3,10	0,09.704	0,09.500	200	m
2,79	0,11.980	0,11.875	210	m
2,51	0,14.830	0,14.840	202	m
2,33	0,17.230	0,17.215	212	m
2,03	0,22.713	0,22.710	301	m
1,870	0,26.719	0,26.715	302	f

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Chrétien et Helgorsky [17], relatifs aux borures WB_4 et MoB_4, tétragonaux, de paramètres : $a = 6{,}34$ Å et $c = 4{,}50$ Å. D'après l'analyse chimique, cette phase β pourrait être MnB_4, avec 8 mol. par maille.

Il est à remarquer que la « phase β » se trouve toujours mélangée à la « phase α » et à Mn_3B_4, ce qui pourrait s'expliquer par une « évolution » des produits comme l'ont indiqué Fruchart et Michel.

Mais il n'est pas possible de les séparer par voie chimique.

(1) R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 146-159.
(2) R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 209-227.
(3) R. Kiessling, *J. Electrochem. Soc.*, 98, 1951, p. 166.
(4) A. Binet du Jassoneix, *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 1209.
(5) E. Wedekind, *Ber. d. chem. Ges.*, 38, 1905, p. 1228.
(6) E. Wedekind, *Ber. d. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 1259.
(7) J. Hoffman, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 66, 1910, p. 361.
(8) F. Heusler et E. Take, *Trans. Faraday Soc.*, 8, 1912, p. 169.
(9) R. Ochsenfeld, *Ann. Physik*, 12, 1932, p. 354.
(10) R. Hocart et M. Fallot, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1062.
(11) L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton et C. H. Dauben, *Amer. Ceram. Soc.*, 34, 1951, p. 173-179.
(12) B. Aronsson, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1414-1418.
(13) B. Post et I. Binder, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 356.
(14) R. Fruchart et A. Michel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2953.
(15) J.-L. Andrieux, *Thèse*, Paris, 1929.
(16) S. Aléonard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 827; 1960, p. 653; 1961, p. 34.
(17) A. Chrétien et J. Helgorsky, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 742.
(18) Cet examen a été réalisé avec le concours de M. Durif.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réduction par le triphénylstannane de quelques cétones alicycliques.* Note (*) de MM. **Jacques Valade**, **Michel Pereyre** et **Raymond Calas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont montré que l'action du triphénylstannane sur des cétones alicycliques saturées conduisait à la réduction du groupement carbonyle. Ils ont précisé les conditions optimales de réaction et établi les bilans stériques dans le cas des méthylcyclohexanones.

Les hydrogénosilanes se fixent en présence de catalyseurs sur le carbonyle des aldéhydes et des cétones [1], suivant :

$$>C{=}O + \Sigma_3SiH \xrightarrow{\text{Cat.}} >CHOSi\Sigma_3 \qquad (I)$$

Les alcoxysilanes obtenus peuvent être transformés en alcool correspondant au dérivé carbonylé initial. La stéréochimie de cette réaction de réduction par les hydrogénosilanes a été étudiée en série alicyclique [2].

Par comparaison, nous avons envisagé l'action des hydrogénostannanes sur des cétones alicycliques saturées. Quelques résultats relatifs à des cétones éthyléniques avaient déjà été signalés [3], [4].

Les résultats que nous rapportons sont relatifs à l'action du triphénylstannane sur la cyclohexanone et les ortho, méta et paraméthylcyclohexanones.

Dans les conditions expérimentales utilisées, et à la différence des hydrogénosilanes, nous n'avons pas observé d'addition sur le carbonyle conduisant à des composés alcoxylés.

Au cours de notre étude, H. G. Kuivila et O. F. Beumel Jr. ont montré que $(C_6H_5)_3$ SnH réagissait avec deux cyclohexanones para substituées (méthyl- et tertiobutyl-) : les résultats qu'ils indiquent à propos de la méthyl-4 cyclohexanone sont en accord avec les nôtres [5].

Les produits de la réaction obtenus par simple chauffage pendant 5 h de $(C_6H_5)_3$ SnH et de la cétone envisagée, en l'absence de catalyseur, sont l'alcool correspondant et l'hexaphényldistannane dans des proportions en accord avec le schéma réactionnel global ci-dessous :

$$>C{=}O + 2(C_6H_5)_3SnH \rightarrow >CHOH + (C_6H_5)_3Sn{-}Sn(C_6H_5)_3 \qquad (II)$$

Les opérations ont été réalisées en atmosphère d'azote sec afin de prévenir toute oxydation de $(C_6H_5)_3$ SnH, en utilisant les réactifs en quantité équimoléculaire [c'est-à-dire proportion double de cétone par rapport à l'équation (II)].

On isole à côté de l'hexaphényldistannane, de l'étain et du tétraphénylétain dans des proportions toujours faibles mais variant avec la température.

L'étude des produits liquides en chromatographie en phase gazeuse a permis d'autre part de mettre en évidence la présence de benzène dont la quantité varie également avec la température. La diminution du rendement de la réduction est liée à l'apparition de ces produits secondaires. Nous avons mis en évidence qu'ils provenaient de la décomposition thermique du réactif. En effet, un échantillon de $(C_6H_5)_3$ SnH chauffé à 150° pendant 5 h se décompose en libérant C_6H_6, $(C_6H_5)_4$ Sn et Sn. Les résultats déjà signalés à propos des trialcoylstannanes [6] permettent de penser que cette dégradation a lieu suivant l'équation

$$2(C_6H_5)_3SnH \xrightarrow{t^\circ} (C_6H_5)_4Sn + Sn + 2C_6H_6 \qquad (III)$$

L'influence de la stabilité thermique du réactif sur le rendement de la réduction a nécessité la détermination des conditions de température optimale.

Il est indispensable de se tenir entre deux limites : inférieure au-dessous de laquelle la réaction n'a lieu qu'en faible proportion, supérieure au-dessus de laquelle la décomposition du réactif concurrence fortement la réduction. Ainsi dans le cas de l'orthométhylcyclohexanone, au bout de 5 h de chauffage on obtient :

à 100° : 27 % de réduction (faible proportion de C_6H_6);
à 150° : 56 % »
à 200° : 46 % » (forte proportion de C_6H_6) .

Dans les cas envisagés, le maintien de la température à 150° pendant 5 h a donné les résultats les plus satisfaisants. Les rendements des réductions calculés d'après l'équation (II) et les bilans stériques sont résumés ci-dessous :

	Rdt (%).		
	Réduction.	Stéréochimie	
Cétone.	—	cis.	trans.
Cyclohexanone	55	-	-
Méthylcyclohexanone :			
Ortho	56	39	61
Méta	43	83	17
Para	52	19	81

En ce qui concerne la cyclohexanone, on observe un rendement de 85 % en cyclohexanol lorsqu'on opère avec 5 moles de cétone pour une mole de $(C_6H_5)_3$ SnH.

Ces bilans ont été établis par chromatographie en phase gazeuse (remplissage : 30 % de glycérol sur célite; température : 100°; gaz vecteur : azote). La précision de la méthode utilisée pour ces déterminations est de l'ordre de $\pm$ 3 %. Les attributions des pics obtenus ont été réalisées à partir d'échantillons des six méthylcyclohexanols stéréoisomères.

En résumé, l'action du triphénylstannane sur les cétones saturées pro-

voque une réduction directe du carbonyle sans qu'il soit possible d'isoler un dérivé d'addition. A partir des méthylcyclohexanones on obtient des mélanges de stéréoisomères en proportions du même ordre que celles observées dans le cas des hydrogénosilanes.

(*) Séance du 4 août 1961.

(1) En particulier R. Calas et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 306.

(2) R. Calas, M.-L. Josien, J. Valade et M. Villanneau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2008. R. Calas, J. Valade et J.-C. Miléo, *Bull. Soc. Chim.*, 1961 (sous presse).

(3) H. G. Kuivila et O. F. Beumel Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3798.

(4) J. G. Noltes et G. J. M. Van der Kerk, *Chem. et Ind.*, 1959, p. 294.

(5) H. G. Kuivila et O. F. Beumel Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1246.

(6) M. Lesbre et I. Serée de Roch, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 754.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un principe d'accès aux bufadiénolides.*
Note de MM. **Daniel Bertin**, **Lucien Nédélec** et **Jean Mathieu**, présentée par M. Léon Velluz.

Alors que les cardénolides (I), caractérisés par la présence sur la position 17 du noyau stéroïde d'une γ-lactone, sont d'un accès facile par hémisynthèse, il n'en est pas de même des bufadiénolides (II) qui comportent une δ-lactone α, γ-diinsaturée. L'obtention, à titre de modèle, d'une α-pyrone substituée en 5′ par un cyclohexyle, n'a même pas pu être réalisée [1]. En série stéroïde, la préparation d'une pyrone isomère, substituée en 4′, a été signalée [2], mais ce résultat n'a pas été confirmé. D'autres recherches plus récentes ont dévié vers la formation d'un cycle pentagonal [3].

I II

Pour réaliser une cyclisation hexagonale, nous avons mis en œuvre un dérivé présentant en bonne place un hydroxyle vinylique. La réaction de Reformatsky entre le bromacétate d'éthyle et un stérylmalonaldéhyde sous sa forme monoénolique a dès lors fourni d'emblée l'α-pyrone substituée en 5′.

III IV V

VI VII

Le malonaldéhyde stéroïde a été obtenu à partir du 3α-acétoxy 11.21-dioxo 5β-pregnane (III) [4], en appliquant à son acétal (IV) une réaction du type Vilsmeier-Haack. L'oxychlorure de phosphore en diméthylformamide donne accès, avec un excellent rendement, au monoéther énolique du dialdéhyde (V); ce composé, vinylogue d'un ester, peut être saponifié en milieu alcalin pour fournir l'énol (VI) (F 224-226°, $[\alpha]_D + 13°$

en éthanol), qui est directement séparé, sans isolement des intermédiaires. La condensation du bromacétate d'éthyle, en présence de zinc, a été effectuée dans le diméthylformamide qui assure une meilleure solubilisation des complexes zinciques. L'hydroxyester γ-formylé se cyclise et se déshydrate spontanément pour conduire à l'α-pyrone (VII) (F 324°, $[\alpha]_D + 24°$ en chloroforme), dont la structure est en accord avec les spectres infrarouge et ultraviolet (λ_{max} 299 mμ, $\varepsilon = 5\,500$ en éthanol).

Le dérivé 3-hydroxylé (VII) fournit par oxydation chromique la cétone en 3 (F 265-267°, $[\alpha]_D + 39°$ en chloroforme) qui, par déshydrogénation à l'aide de 2.3-dicyano 5.6-dichlorobenzoquinone ([5]), conduit au diène-1.4 correspondant (F 275 puis 293°, $[\alpha]_D + 201°$ en chloroforme).

([1]) J. Fried et R. C. Elderfield, *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 566.
([2]) Brevet suisse n° 236.759 du 14 juin 1941; *C. A.*, 43, 1949, p. 7054.
([3]) F. Sondheimer, N. Stjernström et D. Rosenthal, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, 1280.
([4]) Préparé en trois stades à partir de 3 α, 21-dihydroxy 11-oxo 5 β-pregna 17-ène décrit par L. H. Sarett, *J. Biol. Chem.*, 162, 1946, p. 601.
([5]) G. Muller, J. Martel et Huynh-Chanh, *Bull. Soc. Chim.*, 1961 (sous presse).

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.*)

GÉOLOGIE. — *Données stratigraphiques nouvelles sur les flyschs du plateau des Gets (Haute-Savoie, France).* Note de MM. **Philippe Bernheim** et **Jean Haas**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Au Sud de Thonon-les-Bains, le col des Gets est creusé dans les flyschs qui remplissent la vasque formée dans ce secteur par la nappe de la Brèche. Après les travaux de M. Lugeon ([1]), W. Schrœder ([2]), puis F. Jaffé ([3]) ont apporté les premières données sur les flyschs de cette région. Reprenant en détail l'étude de ceux-ci dans le secteur limité par la vallée de la Manche et la vallée de Giffre, entre la pointe de Chéry et une ligne allant de la porte de Nions à Verdevant (vallée de Giffre), nous avons obtenu les résultats préliminaires suivants :

Les niveaux grossièrement bréchiques de la « Brèche supérieure » passent vers le haut à des calcaires sublithographiques (50 m environ), en petits bancs gris beige à patine gris clair, avec quelques récurrences bréchiques. Le sommet de la formation a été daté du Néocomien par W. Schrœder ([2]). Il est composé par des calcaires microbréchiques, des calcaires sublithographiques, des calcschistes à silexites et des calcschistes gréseux. Ces niveaux renferment : *Calpionella alpina*, *Calpionella elliptica*, *Stomiosphera misolensis*, *Cadosina fusca*, *Globochæta alpina.* D'après M. Durand-Delga, qui a déterminé cette faune, l'association ci-dessus indique un âge Tithonique à Valanginien. Ce Crétacé inférieur passe vers le haut à une série d'épaisseur variable, souvent réduite, parfois inexistante, mais pouvant atteindre par endroits 60 m. Cette série, bien visible sous les chalets d'Ubble et dans le torrent du Roy, est composée par des quartzites verdâtres et sombres alternant avec des calcaires microbréchiques brun noir et des schistes noirs micacés. W. Schrœder ([2]) a cité *Globotruncana linnei* dans cette formation qui nous a fourni des Gümbelines, des Globigérines et des *Lagena.* Ces niveaux sont donc attribuables au Crétacé supérieur.

Des séries à faciès flysch reposent sur l'ensemble précédent. Ces séries offrent les faciès suivants, de bas en haut :

1. *Flysch I.* — Flysch à patine sombre, dont les séquences montrent des calcschistes, des calcaires sublithographiques en petits bancs, des schistes noirs et des microbrèches à ciment calcaire. Quelques passées schisteuses versicolores peuvent être observées très sporadiquement dans cette série. Les niveaux calcaires permettent d'attribuer à ce flysch un âge Cénomanien supérieur probable. Ils renferment en effet des *Globotruncana* (*stephani*), des *Rotalipora* (probables), des Gümbelines (détermination de M. J. Sigal, que nous remercions vivement). Les affleurements fossilifères sont situés aux points suivants : X = 931,80; Y = 135,16 et X = 939,23; Y = 135,16 (coordonnées Lambert).

2. *Flysch II.* — Flysch à dominante gréseuse, constitué par des bancs généralement massifs de microbrèche gris bleu à verdâtre, parfois très micacée, avec traces noires (débris organiques ?) à la surface des bancs. Des passées conglomératiques s'intercalent par endroits dans la série. Les niveaux microbrèchiques alternent avec des schistes gris noir à Fucoïdes. Ces schistes se délitent en plaques à patine généralement jaunâtre.

Cet ensemble est bien visible en X = 935,22 ; Y = 0135,22 et X = 933,21 ; Y = 135,48. Il paraît correspondre à celui où W. Schrœder [2] a trouvé une Rosaline. En X = 931,90, Y = 135,00, il nous a fourni des Gümbelines, des Textularides, une petite Rosaline.

3. *Flysch III.* — Flysch à dominante calcaire débutant par des calschistes et des schistes sombres contenant de petits bancs très minces (3 à 20 cm) de calcaire microbréchique gris rosé. Vers le haut, la série se charge en niveaux discontinus de calcaire sublithographique gris beige à cachet jurassique. Ce calcaire est fréquemment altéré plus ou moins profondément (auréole d'altération brunâtre).

Les niveaux calcaires de cette série, dans tous les affleurements avoisinant le village des Gets, en particulier en X = 932,76, Y = 135,60 — X = 933,19, Y = 136,48 — X = 934,48, Y = 139,52 — X = 936,72, Y = 137,00, ont livré la faune suivante : *Nannoconus*, *Stomiosphera minutissima*, *Stomiosphera misolensis*, *Stomiosphera mercieri*, petites Globigérines, Radiolaires. D'après M. Durand-Delga, qui a déterminé cette faune, l'association ci-dessus indique un âge tithonique à Berriasien. A cette série sont liés les « roches vertes » de la Rosière [4], des Lanches, de la Mouille Ronde, du Crété et quelques affleurements de Radiolarites.

4. *Flysch IV.* — Flysch à dominante schisto-gréseuse, constitué par des bancs, de 3 à 30 cm, de grès calcaires, gris bleu, souvent micacés, bien lités, à éléments de quartz et de rares feldspaths, par des schistes fins beiges à noirs et par quelques passées conglomératiques. Il existe, en outre, plusieurs passées de schistes bariolés, accompagnés de niveaux charbonneux.

Un niveau de grès (X = 932,70, Y = 137,45) nous a fourni des Spicules, des Ostracodes, des Globigérines et des *Globotrunaca linnei*, indiquant un âge Turonien-Sénonien (détermination J. Sigal).

C'est dans la base de cette série que F. Jaffé [3] a trouvé des calcaires fins (datés Cénomanien supérieur par *Globotruncana appenninica*) associés avec des roches vertes.

Cette série, particulièrement développée dans les torrents descendant de la pointe de Chéry vers les Gets, se présente par endroits (torrent de l'Arpettaz) sous le faciès de calcschistes beiges se débitant en plaques.

5. *Flysch V.* — Flysch à dominante schisto-gréseuse formant le sommet de la pointe de Chéry et la Crête du Plenay. Cette série est constituée par des calcschistes beiges, en bancs de 10 à 100 cm, par des grès très micacés

passant parfois à des conglomérats et des microbrèches à ciment calcaire. Au col de Basse (X = 931,34, Y = 140,32), la partie inférieure de cette série, très calcaire (bancs de calcaire sublithographique beige, de 10 à 40 cm), nous a fourni des Globigérines, des Gümbelines et des Rosalines à cachet cénomanien (détermination de J. Sigal). C'est dans cette série que W. Schrœder (2) a signalé quelques traces d'Helminthoïdes.

Les résultats de nos recherches dans le secteur des Gets permettent de distinguer et de *dater* pour la première fois au-dessus de la nappe de la Brèche plusieurs séries à faciès flysch. Les relations tectoniques complexes entre ces séries et leurs rapports avec la nappe de la Brèche seront décrites ultérieurement. La mise en évidence de flyschs d'âges différents au sein d'un ensemble considéré auparavant comme stratigraphiquement homogène pose de plus un problème paléogéographique intéressant l'ensemble de la chaîne alpine; celui-ci donnera lieu à de plus longs développements.

(1) M. LUGEON, *Bull. Carte géol. de France*, 7, n° 49, 1895, 310 pages.

(2) W. J. SCHRŒDER, *La brèche du Chablais entre Giffre et Drance et les roches éruptives des Gets*. (*Thèse* n° 1004, Université de Genève, 1939).

(3) F. JAFFE, *Bull. Suisse Minér. Pétr.*, 35, n° 1, 1955, p. 1.

(4) En ce point, F. Jaffé a découvert des *Coptolithes selevensis* (Paréjas) dans des niveaux calcaires associés à des granites et des brèches ophiolitiques.

(5) R. CHESSEX, *Ecl. Geol. Helv.*, 52, n° 1, 1959, p. 1.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne et Centre de Recherches géodynamiques de Thonon-les-Bains.*)

BIOLOGIE. — *Rythme des changements de coloration en fonction des conditions d'éclairement chez* Ligia oceanica *L.* Note de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Gabriel Johnson**, transmise par M. Albert Vandel.

Les mélanophores sont sensibles à la lumière réfléchie par le fond : ils s'étalent sur fond noir et se contractent sur fond blanc; de plus ils se contractent pendant la nuit; ce rythme persiste en obscurité totale. Les xanthophores sont au contraire sensibles à la lumière incidente et insensibles au fond : ils s'étalent de jour et se contractent la nuit; ce rythme disparaît en obscurité totale.

Tait (1) fut le premier à observer les changements de coloration chez *Ligia oceanica* L. Il montra que les chromatophores bruns noirs de cette espèce contiennent un pigment qui s'étale sur fond noir et se contracte sur fond blanc. Des faits analogues ont été retrouvés par Smith (2) chez la même espèce, Kleinholz (3) chez *Ligia baudiniana*, Enami (4) et Nagano (5) chez *L. exotica*, Armitage (6) chez *L. occidentalis*. Chez toutes les espèces examinées, à l'exception de *L. oceanica*, ces auteurs ont mis en évidence un rythme nycthéméral, avec étalement du pigment des mélanophores de jour et concentration la nuit. La plupart de ces travaux concernent uniquement les mélanophores. Cependant Armitage rapporte chez *L. baudiniana* l'existence d'un rythme nycthéméral simultané des mélanophores et des xanthophores.

La présente étude a été effectuée sur une population de *Ligia oceanica* de la pointe du Ché (Charente-Maritime).

1. Rythme des changements de coloration en fonction de l'alternance du jour et de la nuit. — *a. Fond noir.* — Chez les ♀ de *L. oceanica* maintenues sur fond noir, les mélanophores s'étalent le jour (indice 5) et se contractent partiellement la nuit (indice 3). Les xanthophores s'étalent le jour (indice 3 à 5) et subissent une contraction la nuit (indice 1 ou 1,5). Chez une ♀ sur 15 ils sont restés contractés jour et nuit (indice 1). Les chromatophores des ♂ offrent le même comportement, mais l'expansion des xanthophores est généralement beaucoup plus faible (indice 2). Un ♂ en période de mue a conservé ses xanthophores constamment contractés.

b. Fond blanc. — Quand on maintient *L. oceanica* sur fond blanc, les mélanophores restent contractés jour et nuit (indice 1 ou 1,5). Cependant certains individus des deux sexes ont présenté des plages latéro-dorsales à mélanophores étalés (indice 2 à 5) de jour. Enfin un ♂ et une ♀ sur 24 individus ont offert une expansion des mélanophores la nuit indice 3 à 4) suivie d'une contraction de jour, dès la 2e nuit chez l'un, à partir de la 5e chez l'autre. Les xanthophores se contractent la nuit, avec maximum vers 22 h (indice 1) et s'étalent le jour (indice 4 à 5). Chez certains individus les xanthophores sont restés presque totalement contractés jour et nuit (1 ♀ sur 12; 1 ♂ sur 10). Chez 2 ♂ et 1 ♀, à une période initiale de contraction totale qui a duré 80 à 85 h, a succédé un rythme normal de dilatation de jour (1 ♂, 1 ♀) ou irrégulier (1 ♂).

2. Comportement chromatique en obscurité totale. — Comme dans le cas précédent les observations ont duré 5 jours et 5 nuits. Chez tous

les individus examinés les xanthophores ont présenté la même réaction : ils sont restés constamment contractés. Les mélanophores ont présenté chez les 7 ♀ observées un rythme très net : ils se sont étalés de jour (indice 5) et se sont contractés au début de la nuit (indice 2 à 3), entre 22 h et 2 h. Ce rythme a persisté chez quatre individus pendant toute la durée des observations. Chez les autres il s'est atténué ou a disparu le 4[e] jour. 4 ♂ sur 8 ont montré un comportement chromatique comparable à celui des ♀. Chez deux autres, les variations d'indices observées pour les mélanophores ne permettent pas de conclure à l'existence réelle d'un rythme nycthéméral. Enfin les deux derniers ♂ n'ont présenté aucune variation des mélanophores : ceux-ci sont restés étalés pendant toute la durée des observations. L'un d'eux a mué pendant cette période.

3. Comportement chromatique en lumière continue. — La lumière continue a été obtenue avec une lampe fluorescente « Mazda TF 16 W » maintenue à 30 cm de l'animal.

a. Fond blanc. — Sur fond blanc les mélanophores restent contractés chez les individus des deux sexes. Cependant dans un cas sur 22 il a été observé une expansion des mélanophores de jour et une contraction de nuit. Le comportement des xanthophores est très variable : soit dilatation presque constante (4 ♀), soit contraction presque constante (3 ♀ et 7 ♂), soit dilatation de jour et contraction de nuit (3 ♂), soit dilatation de nuit et contraction de jour (2 ♂), soit alternance irrégulière de dilatation et de contraction (2 ♀, 1 ♂).

b. Fond noir. — Le comportement des deux types de chromatophores est très variable : le plus grand nombre d'individus présentent une semi-expansion variable des mélanophores et des xanthophores (5 ♀, 2 ♂); d'autres offrent une expansion des mélanophores et des xanthophores de jour, suivie d'une contraction de nuit (4 ♂, 1 ♀); chez certains les mélanophores sont constamment étalés, alors que les xanthophores présentent une alternance irrégulière d'expansion et de contraction (2 ♂) ou une contraction constante (1 ♂); chez un seul individu ♀ les deux types de chromatophores sont restés constamment contractés.

Discussion des résultats. — L'ensemble de ces résultats permet d'opposer d'une façon nette le comportement des mélanophores à celui des xanthophores. Les mélanophores apparaissent sensibles à la lumière réfléchie par le fond, comme l'ont souligné les auteurs précédents : de jour leur pigment est étalé sur fond noir et contracté sur fond blanc. De plus leur pigment se contracte plus ou moins pendant la nuit, en l'absence de lumière réfléchie, aussi bien sur fond noir et sur fond blanc de nuit, qu'en obscurité totale. Ce fait établit chez *Ligia oceanica* l'existence d'un rythme nycthéméral d'expansion et de contraction du pigment sur fond noir, persistant plus ou moins longtemps à l'obscurité totale.

Cependant, en éclairement continu sur fond noir, chez certains individus, l'adaptation chromatique l'emporte sur la tendance à se contracter de

nuit puisqu'ils conservent des mélanophores à pigment étalé. Chez d'autres au contraire le rythme nycthéméral d'expansion et de contraction du pigment noir persiste. En éclairement continu sur fond blanc c'est l'adaptation chromatique qui l'emporte puisque la presque totalité des individus présente des mélanophores constamment contractés.

Les xanthophores paraissent au contraire sensibles à la lumière incidente et insensibles à la lumière réfléchie par le fond : ils sont étalés de jour et contractés la nuit, aussi bien sur fond noir que sur fond blanc. Ce rythme nycthéméral disparaît en obscurité totale, contrairement à ce qu'Armitage [6] a observé chez *Ligia occidentalis*. L'éclairement continu perturbe le plus souvent leur comportement chromatique, aussi bien sur fond noir que sur fond blanc. Enfin certains individus ne présentent aucune variation des xanthophores, quelles que soient les conditions d'éclairement.

On peut ainsi conclure que les mélanophores constituent la base essentielle de l'adaptation chromatique puisque les mouvements de leur pigment rendent l'animal sombre sur fond noir, clair sur fond blanc et la nuit. Les xanthophores, de jour, ne jouent qu'un rôle passif dans l'adaptation chromatique, par contre, de nuit, leur contraction accroît la translucidité de l'animal.

(1) *J. Physiol.*, 40, 1910, p. 40-41.
(2) *Proc. Roy. Soc. London*, (B), 125, 1938, p. 250-263.
(3) *Biol. Bull.*, 72, 1937, p. 24-36.
(4) *Japan J. Zool.*, 9, 1941, p. 497-514.
(5) *Sc. Rep. Tohoku Univ.* 4th Sec. (Biol.) 18, 1949, p. 167-175.
(6) *Intern. J. Crustacean Res.* 1, 1960, p. 193-207.

VIROLOGIE. — *Propriétés pathogènes et immunigènes du virus aphteux lapinisé passé en série en cultures de tissus.* Note de MM. **Jean Asso**, **Alain Paraf**, **Michel Fougereau**, **Jean Verge**, **Louis Dhennin** et Mme **Léone Dhennin**, présentée par M. Gaston Ramon.

Une souche de virus aphteux de type C ayant subi 250 passages chez le Lapin puis plus de 30 passages en culture de tissu, permet d'obtenir dans ce dernier milieu, dans des conditions standardisées, un vaccin vivant excellent immunigène chez les Bovins.

Notre étude a trait comme précédemment [1], [2] au virus aphteux de type C (Loupoigne). Ce virus ayant subi 250 passages chez le Lapin est adapté à la culture cellulaire de rein de lapin, de porc et de veau. Nous relaterons ici les propriétés du virus obtenu sur rein de lapin.

Culture cellulaire. — Ayant prélevé aseptiquement les reins de lapins âgés d'un ou deux jours, on les coupe en petits morceaux puis on leur fait subir un traitement à la trypsine selon la technique de Dulbecco. La suspension cellulaire, en milieu de Eagle additionné de 10 à 20 % de sérum de veau, après lavage, est titrée et ajustée à 600 000 cellules/ml puis répartie dans des tubes ou des flacons placés à 37° pendant 48 h.

Le virus. — Le virus aphteux passé 250 fois sur lapin est inoculé à des souriceaux âgés de 4 à 5 jours; ceux-ci sont sacrifiés à l'agonie et l'on prépare une suspension de muscles de souriceaux qu'on filtre sur Seitz et qui sert d'inoculum.

La culture du virus sur cellules rénales de lapereaux. — Le surnageant est éliminé et le tapis cellulaire lavé, puis le virus est inoculé sous le volume de 0,5 ml à la dose 10^2 DMM_{50} souriceaux par boîte renfermant 25.10^6 cellules. L'adsorption du virus est réalisée à 37° pendant 30 mn. On ajoute alors du milieu de Eagle contenant 2 % de sérum de veau et l'on place à nouveau les flacons à 37° pendant 18 à 24 h. Les cultures sont alors congelées puis décongelées (pour libérer le virus intracellulaire) et le virus est titré selon différentes techniques, et plus de 30 passages ont ainsi été réalisés en culture de tissu. Le virus aphteux lapinisé ne possède pas de pouvoir cytopathogène macroscopique dans nos conditions expérimentales. La multiplication virale est spécifiquement inhibée par le sérum anti-aphteux de type C.

Les titres obtenus après 18 h de cultures sont de 10^6 DMM_{50} souriceaux et 10^8 DMI_{50} culture de tissu [3].

Pouvoir pathogène du virus de culture de tissu. — A l'égard des rongeurs ce virus se révèle, après plus de 30 passages en cellules rénales, aussi pathogène que le virus lapinisé : le Souriceau et la Souris présentent la même sensibilité (DMM_{50} identique), le Lapin âgé de plus de deux mois se montre

un peu plus résistant et le Cobaye s'avère plus sensible en ce sens que 80 % des animaux inoculés meurent en 8 jours après l'inoculation de virus.

A l'égard des bovins l'action pathogène se modifie entre le 2e et le 12e passage en culture de tissu.

Par titrage sur la langue de bovin selon la technique de Henderson, nous avons obtenu les résultats suivants :

V. Lapinisé	: titre $10^{2,5}$;	généralisation :	16/21.
V. 2e passage :	» $10^{2,5}$	»	2/3.
V. 11e »	» 10^{1}	»	1/5.
V. 18e »	» 10^{1}	»	0/6.
V. 30e »	» 10^{1}	»	0/12.

La valeur 10^1 signifie que 1/10e de millilitre de la suspension titrant 10^8 DMI_{50} CT est capable de provoquer l'apparition d'un aphte au point d'inoculation dans 50 % des cas. A partir du 10e passage en culture cellulaire de rein de lapin, les lésions se modifient quant à leur aspect et leur évolution. De plus en plus souvent au fur et à mesure qu'on augmente le nombre de passages, on observe des aphtes de 4 à 5 mm de diamètre, jaunâtres, d'aspect nécrotique, dont la cicatrisation survient en 2 ou 3 jours au lieu de 7 à 15 jours pour les aphtes normaux.

Inoculé par voie intramusculaire aux bovins, 1 ml de la suspension renfermant 10^8 DMI_{50} CT suscite l'apparition d'une lésion très bénigne chez 14 animaux (10 atteints à la langue et 4 à un membre) sur 45 animaux étudiés. Aucun animal n'a présenté de l'inappétence ou une modification de son état général.

Pouvoir immunigène du virus de culture de tissus. — Le virus frais ou après lyophilisation est inoculé à 45 bovins. Les animaux sont éprouvés, en même temps que 11 témoins neufs, 15 jours après l'inoculation du virus vaccin, par deux inoculations intradermiques de 10 000 DMI_{50} de virus C Loupoigne dans la langue. Une semaine après l'épreuve tous les animaux sont abattus et examinés.

Alors que les 11 vaches témoins présentaient des lésions étendues à la langue, aux muqueuses buccales et aux pieds, 39 animaux sur 45 se révélaient parfaitement immunisés, 32 ne présentaient même pas de lésions primaires aux points d'inoculation.

Le virus adapté au Lapin, puis cultivé en cellules rénales de lapin, se révèle donc inoffensif pour le Bœuf et très bon immunigène.

(1) A. PARAF, J. ASSO, J. VERGE, L. DHENNIN et L. DHENNIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1455.

(2) J. VERGE, A. PARAF, L. DHENNIN et J. ASSO, *Bull. O.I.E.*, 53, 1960, p. 619.

(3) DMI_{50} CT, : quantité de virus suffisante pour infecter la moitié des tubes de cultures inoculés.

CANCÉROLOGIE. — *Étude du « facteur de résistance maternel » contre les leucémies spontanées ou provoquées par un extrait leucémique.* Note de MM. **Georges Rudali** et **Pierre Jullien**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les taux des leucémies chez les hybrides F_1, issus des croisements réciproques de souris AkR et R III/f sont différents et laissent envisager un « facteur de résistance maternel » transmis par les mères R III/f. Les hybrides F_1(AkR × R III/f) sont plus sensibles envers l'action leucémogène d'extraits leucémiques de leucoses spontanées AkR, que les hybrides F_1(R III/f × AkR).

Les travaux de Mac Dowell et coll. [1] et de Furth et coll. [2] ont démontré que les femelles de certaines lignées de souris à faible incidence en leucoses spontanées, transmettent à leur descendance un facteur de résistance à cette maladie. Il a été établi qu'il ne s'agit pas d'un phénomène d'hérédité chromosomique, et que la transmission de ce facteur s'effectue pendant la vie intra-utérine et pendant l'allaitement. La nature de ce facteur non chromosomique reste ignorée. Nous nous sommes demandés, si un tel facteur intervient également dans la pathogénie des leucémies provoquées par l'injection d'extraits leucémiques AkR à des nouveau-nés.

Technique expérimentale. — La technique de préparation des extraits fut celle décrite originalement par Gross [3] et qui a été utilisée pour réaliser la « surinfection » des souris AkR [4], [5].

Les animaux furent des hybrides F_1, issus de croisements de souris AkR à haute incidence en leucémie spontanée, et R III/f ne possédant pas l'agent de Bittner et ne présentant que très rarement des carcinomes mammaires et des leucoses.

Environ 400 souriceaux F_1 (AkR × R III/f) et F_1 (R III/f × AkR) reçurent, à l'âge de 24-48 h, en injection sous-cutanée, 0,1 ml d'un extrait leucémique provenant d'une leucose spontanée AkR. La mortalité infantile par cannibalisme fut de 50 % environ. En revanche, celle procédant de maladies intercurrentes au cours des premiers mois de la vie, fut pratiquement nulle. 199 souris, ayant vécu plus de trois mois, furent considérées comme statistiquement valables. La plupart des souris mortes sans leucose vécurent plus de deux ans.

Les 199 souris de ces expériences appartenaient aux quatre lots suivants :

1° 40 F_1 (AkR × R III/f), 21 mâles et 19 femelles, non traités, témoins du groupe 2.

2° 43 F_1 (AkR × R III/f), 22 mâles et 21 femelles, reçurent un extrait leucémique.

3° 55 F_1 (R III/f × AkR), 23 mâles et 32 femelles non traités, témoins du groupe 4.

4° 61 F_1 (R III/f × AkR), 32 mâles et 29 femelles, reçurent l'extrait.

Résultats. — Le tableau I groupe les résultats obtenus. Il en ressort, tout d'abord, que la leucémogenèse spontanée a été différente dans les deux groupes de témoins. D'après ces résultats il semble, par conséquent, que l'organisme des femelles R III/f contiendrait un facteur procurant une protection partielle contre la leucémie. La différence se manifeste pour les fréquences. La latence moyenne relativement brève, observée dans le lot 3 est très probablement fortuite. En effet, une des trois leucémies dans ce groupe survint à l'âge de 120 jours, délai exceptionnellement court.

TABLEAU I.

Groupe.	Nombre de souris.	Nombre de leucoses.	Leucoses (%).	Latences moyennes (jours).	Date limite pour 50 % des leucoses.
F_1 (AkR × R III/f) témoins....	40	10	25	382	350
F_1 (AkR × R III/f) injectés....	43	30	70	252	180
F_1 (R III/f × AkR) témoins....	55	3	5	283	-
F_1 (R III/f × AkR) injectés....	61	22	36	365	325

Un deuxième fait qui ressort de ces résultats est la sensibilité de ces hybrides à l'action leucémogène des extraits. L'injection augmente le taux des leucémies et diminue leurs latences par rapport aux témoins respectifs. En outre, cette sensibilité semble être plus marquée chez les animaux provenant d'une mère AkR que chez ceux nés d'une R III/f.

Il est, cependant, connu qu'environ 30 % des extraits leucémiques, provenant de leucoses spontanées, sont inactifs ([6]). On a donc envisagé l'éventualité que les résultats figurant dans le tableau I puissent être dus aux conditions particulières de l'expérience, qui a nécessité l'emploi de 17 extraits différents. Le hasard des naissances dans notre élevage a rarement permis d'injecter le même extrait aux deux variétés d'hybrides. En fait, quatre seulement ont pu être utilisés simultanément et être injectés à 27 souris du groupe 2 et à 22 animaux du groupe 4.

TABLEAU II.

Groupe.	Nombre de souris.	Nombre de leucoses.	Leucoses (%).	Latences moyennes (jours).	Date limite pour 50 % des leucoses.
F_1 (AkR × R III/f)...........	27	19	70	250	175
F_1 (R III/f × AkR)...........	22	11	50	392	355

En réduisant l'expérience à ces 49 animaux on obtient les résultats indiqués dans le tableau II. Ainsi présentés, ils confirment ceux du tableau I. Ils indiquent que les différences observées chez ces deux sortes d'hybrides, du point de vue de leur sensibilité envers les extraits, doivent

être considérées comme réelles. Il est vrai que la différence entre les fréquences se situe à la limite du significatif. Toutefois, l'allongement notable des latences chez les hybrides F_1 (R III/f × AkR), par rapport à ceux du croisement inverse, plaide en faveur de l'existence d'une résistance maternelle envers les leucoses chez celles qui provenaient d'une mère R III/f.

(1) E. C. MacDowell, J. S. Potter et M. J. Taylor, *Cancer Research*, 5, 1945, p. 65.
(2) J. Furth, R. K. Cole et M. C. Boon, *Cancer Research*, 2, 1942, p. 280.
(3) L. Gross, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 76, 1951, p. 27.
(4) G. Rudali, J. F. Duplan et R. Latarjet, *Comptes rendus*, 242, 1955, p. 837.
(5) G. Rudali, J. F. Duplan et R. Latarjet, *Bull. Cancer*, 44, 1957, p. 440.
(6) L. Gross, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1957, p. 501.

(*Laboratoire de Génétique de la Fondation Curie et de l'Institut du Radium.*)

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juillet 1961.

Les textiles scientifiques artificiels et synthétiques, par Charles de Cizancourt. Paris, Opinion économique et financière, 1958; 1 vol. 32 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Quelques aspects du processus de fission nucléaire*, par Francis Netter. Thèse. Rapport C. E. A. n° 1913. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Nouvelle encyclopédie agricole. *Nutrition animale*, par Raymond Jacquot, André-M. Leroy, Henri Simonnet, Frédéric Courvoisier, Maurice Weber et Henri Le Bars. Vol. II : *Données générales sur la nutrition et l'alimentation.* Tome II : *Métabolismes et transits*, par Raymond Jacquot, Henri Le Bars, André-M. Leroy et Henri Simonnet. Paris, J.-B. Baillère, 1961; 1 vol. 24 cm.

Sur les nombres triangulaires carrés, par Waclaw Sierpinski. Extrait du *Bull. Soc. Royale Sciences Liège*, n°s 5-6, 1961; 1 extrait 24 cm.

O pewnym zagadnieniu Fermata, par Waclaw Sierpinski, in *Roczniki polskiego Towarzystwa matematycznego; seria* II : *Wiadomosci matematyczne* IV, 1961; 1 extrait 24 cm.

Sur les nombres impairs admettant une seule décomposition en une somme de deux carrés de nombres naturels premiers entre eux, par Waclaw Sierpinski. Extrait de *Elemente der Mathematik*, Band XVI/2, 1961; 1 extrait 24,5 cm.

Co Wiemy a czego nie wiemy o liczbach pierwszych, par Waclaw Sierpinski. Warszawa, Panstwowe zaklady Wydawnictw Szkolnych, 1961; 1 vol. 21 cm.

Radiation chemistry of gases, by Samuel C. Lind, Clarence J. Hochanadel and John A. Ghormley. *American Chemical Society, Monograph series*, n° 151. New-York, Reinhold publishing Co, and London, Chapmann and Hall, 1961; 1 vol. 23,5 cm.

The nuclear energy industry of the United Kingdom. London, United Kingdom atomic energy authority; second edition, revised, 1961; 1 vol. 24 cm.

Rendiconti Accademia nazionale dei XL. Serie IV. Vol. XI : 83° dalla fondazione. Roma, 1960; 1 vol. 32 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Charles Nicolle et la biologie conquérante, par Germaine Lot. Avant-propos de Jean Rostand. Paris, Éditions Seghers, 1961; 1 vol. 16 cm.

Nouveau traité de chimie minérale, sous la direction de Paul Pascal. Tome XV : *Uranium et Transuraniens.* Préface de M. Salesse. Deuxième fascicule : *Combinaisons de l'uranium*, sous la direction de R. Caillat et J. Elston, avec la collaboration de Mme Oxley, MM. R. Delmas, J. Dubuisson, F. Duhamel, Mme Gadenne, MM. J. Huré, C. Moranville, P. Perio, J. Petit et A. Raggenbass. Paris, Masson, 1961; 1 vol. 25,5 cm.

(A suivre.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 SEPTEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET

M. **André Léauté** s'exprime en ces termes :

L'Académie m'a fait l'honneur de me confier le soin de la représenter au Congrès international de Cybernétique, qui s'est tenu à Namur du 11 au 15 septembre. Dans les années passées, deux manifestations similaires avaient déjà eu lieu; aussi la troisième à laquelle je viens d'assister s'efforçait-elle visiblement de donner la pleine mesure de ce Congrès désormais périodique. C'est ce dont portait témoignage le thème qu'elle s'était assigné et qui n'était rien moins que *La Cybernétique et la Vie*.

Ce thème met en lumière l'extrême généralité de la conception qu'ont de la Cybernétique les organisateurs du Congrès international de Namur. Ils insistent sur la multiplicité des domaines qu'à leur sens régit dès à présent la Cybernétique : à les entendre, ce serait au vrai toutes les sciences, toutes les techniques et même davantage, car le Président du Congrès a conclu sa très brillante allocution inaugurale par la pensée de confier à la Cybernétique l'ensemble des destinées humaines. Si ce doit être sans délai, n'est-ce pas aller un peu vite en besogne ? Ne faudrait-il pas tout au moins définir d'abord avec exactitude ce qu'est au juste la Cybernétique ? Sur ce point, on en est encore aux contestations.

Après un discours du Président du Patronat français, qui a fourni de judicieuses précisions sur les répercussions sociales du progrès technique et les mesures déjà prises pour les pallier, un congressiste également français a assumé le rôle de commenter le thème général du congrès, à savoir la Cybernétique et la vie; il a porté le débat sur le terrain de la biologie qui est le sien et il s'est attaché à montrer, à des échelons successifs, celui de la cellule d'abord, puis des organismes pluricellulaires et ainsi de suite par induction jusqu'à l'échelon des grandes sociétés humaines, qu'il existe des autorégulations maintenant constantes les caractéristiques du milieu environnant. Malgré mon incompétence en cette matière, j'ai ressenti l'impression que, sans doute par nécessité de concision dans un sujet trop vaste, l'orateur rendait surtout apparente, à chacun des échelons examinés, l'existence de

réactions opposées aux actions et fournissant donc avec elles les moyens d'une régulation éventuelle. Mais il en est ainsi dans tous les équilibres, et l'on pense à Lenz ou à Le Chatelier, tous deux antérieurs à la naissance de la cybernétique. Pour que celle-ci entrât visiblement en jeu, on eût aimé ne pas s'en tenir à l'existence de ces actions antagonistes, mais pousser jusqu'à leur mesure et jusqu'à l'expression quantitative — sous forme d'équations par exemple —, de leur dépendance mutuelle. Alors seulement, à mon sens, la Cybernétique serait en droit de prétendre qu'elle a appréhendé le domaine biologique.

Ce serait donner du Congrès international de Namur une idée fausse que se borner à énoncer ces légères réserves, pour légitimes qu'elles me paraissent. Il faut dire en contrepartie qu'elles s'appliquent à quelques exposés seulement, dont l'enthousiasme impatient m'a paru téméraire. Beaucoup de conférenciers se sont cantonnés sur des sujets beaucoup plus limités et ont suscité, tant par ce qu'ils ont dit eux-mêmes que par les interventions qu'ils ont provoquées, un intérêt justifié. Tel a été notamment le cas d'échanges de vue qui ont porté sur la définition des systèmes et les différences qu'elle comporte en cybernétique ou en thermodynamique. D'autres se sont judicieusement consacrés à une comparaison des conceptions relatives aux états de régime en cybernétique ou en dynamique; d'autres encore à l'interprétation différente de l'entropie en thermodynamique et en théorie de l'information ainsi qu'aux notions complémentaires de variabilité et de spécificité. Par ailleurs, la conjonction des techniques numériques et analogiques, sujet de grande actualité, n'a pas manqué de donner lieu à un exposé de valeur qui a retenu l'attention. Je ne saurais omettre non plus une analyse des structures prises selon les vues de Bourbaki ou dans la réalité et une fine discussion de certains désaccords auxquels conduit la cybernétique bourbakiste dans ses applications. Ces deux derniers exposés étaient présentés par des Français. Beaucoup d'autres communications très valables ont porté sur les techniques d'automatisation industrielle, plusieurs émanant elles aussi de techniciens français. Malheureusement, selon une mode aujourd'hui répandue mais que je ne goûte guère, le congrès s'était scindé en cinq sections opérant simultanément en cinq lieux différents, de sorte qu'il était matériellement impossible à une seule personne de se faire une idée d'ensemble des travaux du congrès.

Je suis donc au regret de ne pouvoir présenter à l'Académie que les vues fragmentaires que je viens de lui apporter, mais je dépose sur le bureau le programme des communications présentées dans les cinq sections.

NOTICES HISTORIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **Georges Champetier** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice sur la vie et l'œuvre scientifique* de son prédécesseur **Paul Lebeau** (1868-1959). Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et discours*.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée des **Physikertagung 1961**, journées organisées par l'Association des Sociétés de physiciens allemands et la Société des physiciens autrichiens, à Wien, du 15 au 21 octobre 1961.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage intitulé : *Introduction à la nouvelle théorie des particules de M. Jean-Pierre Vigier et de ses collaborateurs.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Traité de physique théorique et de physique mathématique. XIV. *Théorie quantique des champs*, par A. Visconti. Tome I. *Formalisme hamiltonien. Champs libres.*

2° Mémorial des sciences mathématiques. CL. *Théorie analytique des problèmes stochastiques relatifs à un groupe de lignes téléphoniques avec dispositif d'attente*, par Félix Pollaczek.

3° Académie d'agriculture de France. A l'occasion du bi-centenaire (1761-1961). *Les aspects et les étapes de la recherche agronomique en France.*

4° *Pierre Bouguer's optical treatise on the gradation of light.* Translated, with Introduction and notes by W. E. Knowles Middleton.

5° Accademia nazionale dei XL. Ennio Bianchi, Fernando Diaz, Marcelo Charlin e Juan A. Garbarino. *Ricerche sugli alcaloidi del genere solanum.* Nota II. *Glucoalcaloidi della solasodina isolati dal* Solanum Tomatillo *(Phil.)*.

6° U. S. Atomic energy commission. *Uranium dioxide properties and nuclear applications.* Edited by J. Belle.

7° United Kingdom atomic energy authority. *D[ounreay] E[xperimental] R[eactor] E[stablishment] Information booklet.*

8° L'Union internationale de physique pure et appliquée. *État au 1er janvier* 1961. *Procès-verbal de la dixième Assemblée générale* (1960).

9° Institut des mines G. V. Plekhanov (Leningrad). VIKTOR IVANOVITCH MIKHEEV. *Gomologija kristallov (Homologie des cristaux).*

10° Académie des sciences de l'Estonie. Institut d'architecture et des matériaux de construction. *Industrial'nye krychi v jilichtchnom stroitel'stve (Les toits préfabriqués dans la construction des habitations).*

11° Id. Institut de médecine expérimentale et clinique. *Tuberkuloosi-ja reumatismi-alased uurimused (Recherches sur la tuberculose et le rhumatisme).*

12° Id. Institut zoologique et botanique. E. PARMASTO. *Mycotheca estonica.* III, nos 51-75.

13° Id. Société géographique estonienne. ENDEL' VAREP. *Tartu.* — ASMU SAAR. *Aegviidu-Nelijärve.*

14° Id. Musée ethnographique. T. HABICHT. *Rehielamu kagu-Eestis* 19. *sajandi teisel poolel (La grange habitable dans le sud-ouest de l'Estonie dans la 2e moitié du* XIXe *siècle).*

15° Académie des sciences du Kazakstan. Institut pédologique. ANDREÏ IVANOVITCH BEZSONOV. *Izbrannye troudy (Travaux choisis).*

16° Id. Institut de zoologie. MUSA ISAEVITCH ISMAGILOV. *Ekologija landchaftnykh gryzounov Betpak-Daly i ioujnogo Pribalkhach'ja (Écologie des rongeurs des pays de Betpak-Dala et de la rive méridionale du lac Balkach).*

17° Id. Institut des sciences géologiques. ARSENIĬ VIKTOROVITCH BARBOT DE MARNI. *Mestorojdenija osnovnykh stroitel'nykh materialov v severnoï tchasti Kazakhstana (Emplacement des matériaux de construction dans la partie Nord du Kazakstan).*

18° Académie des sciences de Géorgie. N. N. KETSKHOVELI. *Rastitel'nyĭ pokrov Grouzii (Revêtement végétal de Géorgie).*

19° KANBAÏ MANSOUROVITCH KHANMAMEDOV. *Ouskorennaja souchka drevesiny v bezvodnykh jidkostjakh s odnovremennoi ee propitkoĭ (Séchage accéléré de la lignine dans les liquides sans eau avec son imprégnation simultanée).*

20° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section des sciences techniques et Institut de mécanique. *Injenernyĭ Journal.* Tome 1, n° 1.

21° Euratom. United States. *The joint research and development program Quarterly digest.* Vol. 1, n° 1.

22° Associação dos geografos Brasileiros. *Boletim Paranaense de geografia.* Ano 1, n° 1.

23° Comissão de comemorações do centenario do Parana. 1853-1953. *Mapa geologico do Estado do Parana.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

IMMUNOLOGIE. — *Des anatoxines et des vaccinations anatoxiques et en particulier de la vaccination antidiphtérique. Historique.* Note (*) de M. **Gaston Ramon.**

A partir de 1923 ont été mis successivement en évidence le principe des anatoxines, les méthodes des vaccinations anatoxiques contre la diphtérie, le tétanos, etc., la méthode des vaccinations associées. Appliquées d'abord en France où elles ont prouvé leur grande efficacité ces méthodes sont maintenant d'un usage universel.

En 1923, dans une Note présentée devant l'Académie des Sciences [1], nous posions le principe des anatoxines et des vaccinations anatoxiques. Nous annoncions, en effet, dans cette Note, qu'une toxine diphtérique qui, sous l'influence du formol et de la chaleur agissant simultanément, a perdu complètement sa nocivité mais qui, par contre, a conservé son aptitude à floculer en mélange, en proportions déterminées, avec le sérum antidiphtérique, est capable de provoquer, chez l'animal d'expériences, l'apparition et le développement de l'immunité contre la toxi-infection diphtérique.

C'est à cette toxine ainsi transformée en une substance nouvelle possédant des propriétés essentielles caractéristiques : innocuité totale, pouvoir floculant, activité immunogène, etc. que nous avons donné le nom d'*anatoxine* [2]. Nous proposions immédiatement l'anatoxine diphtérique pour l'immunisation contre la diphtérie. « L'anatoxine, déclarions-nous, dans notre Communication *princeps* de 1923, trouve naturellement son emploi dans l'immunisation et l'hyperimmunisation des animaux : de plus, grâce à son innocuité pour l'espèce humaine (vérifiée en premier lieu sur moi-même) et au degré très élevé d'immunité qu'elle est capable de conférer, elle est également indiquée pour la vaccination antidiphtérique de l'enfant ».

Dans cette même Communication, nous mentionnions, en outre, « que des expériences encore en cours, nous permettent d'affirmer dès maintenant que ce que nous venons de dire de la toxine diphtérique est applicable avec quelques modifications de détail, à d'autres toxines, notamment à la toxine tétanique qui, elle aussi, est transformable en *anatoxine tétanique* ».

Nous montrions bientôt (1924) [3] qu'en dehors des toxines microbiennes telles que la toxine diphtérique, la toxine tétanique, la toxine botulinique, etc. des toxines végétales comme l'abrine, la ricine, des poisons d'origine animale, comme les venins, peuvent être transformés en *anatoxines*

spécifiques, en *anavenins*, également grâce au formol et à la chaleur, agissant dans des conditions bien définies.

Nous pouvions conclure en 1925 [4] : « Nous sommes donc en possession d'une méthode générale permettant de transformer à volonté les antigènes les plus toxiques, en antigènes inoffensifs ou, comme nous les avons appelés, en « *anatoxines* » dont le pouvoir immunogène peut être facilement évalué *in vitro* par la réaction de floculation et qui peuvent être utilisés soit dans le domaine expérimental, soit encore et surtout dans la prévention et même dans le traitement de certaines maladies de l'homme et des animaux ».

Tel est le *principe des anatoxines et des vaccinations anatoxiques.*

Moins de deux ans après la découverte de ce principe, nous faisions connaître avec Chr. Zoeller [5] la *méthode des vaccinations associées* qui permet de réunir, dans une même combinaison vaccinale, plusieurs antigènes, par exemple l'anatoxine diphtérique, l'anatoxine tétanique, le vaccin antityphoparatyphoïdique, ce qui facilite grandement la prophylaxie simultanée, individuelle et collective de certaines maladies infectieuses et épidémiques redoutables [6].

Dans la présente Note, nous envisagerons tout spécialement l'étude de la vaccination antidiphtérique.

Dès la mise en évidence, en 1923, de la vaccination par l'anatoxine diphtérique nous avions établi, par des expériences chez l'animal, *la technique de cette vaccination.*

Nous avions constaté que pour obtenir une immunité solide contre la toxi-infection diphtérique, il est nécessaire d'effectuer deux, ou mieux trois injections (par exemple : 0,5 1 et 1,5 ml) d'anatoxine possédant une valeur antigène intrinsèque suffisante, déterminée et évaluée en unités L*f* par la méthode de floculation; ces injections étant faites à deux ou plusieurs semaines d'intervalle. C'est cette technique que nous avons proposée en 1923 aux cliniciens qui voulurent bien nous faire confiance et se charger des premiers essais de vaccination, chez l'enfant et chez l'adulte.

Les essais initiaux de vaccination par l'anatoxine diphtérique entrepris dès la fin de l'année 1923 et au début de 1924, à Paris d'abord, chez l'enfant et chez l'adulte, selon la technique que nous venions d'établir expérimentalement, apportèrent la preuve indiscutable que l'anatoxine est bien apte à conférer à l'enfant comme à l'adulte, de même qu'à l'animal d'expériences [7], l'immunité contre la toxi-infection diphtérique.

A ces essais initiaux et à ceux qui les suivirent immédiatement, sont attachés les noms de Louis Martin, Darré et Loiseau, de Chr. Zoeller, de Jules Renault et P. P. Lévy, de Roubinovitch, de Lesné, de Lereboullet et Joannon, de Ribadeau-Dumas et Chabrun, d'Armand-Delille, de Weill-Hallé, de Robert Debré et ses élèves, etc.

Reposant sur des bases expérimentales solides, confirmée dans son innocuité et dans son efficacité par des essais poursuivis en France pendant

plusieurs années dans des collectivités variées, par des cliniciens, des pédiatres, des hygiénistes particulièrement qualifiés, la méthode de vaccination au moyen de l'anatoxine diphtérique prit son essor dans la pratique.

Dans sa séance du 6 décembre 1927 (8), l'Académie de Médecine se prononçait en faveur de la méthode nouvelle, dans les termes suivants :

« Considérant que la diphtérie s'est manifestée, l'an dernier, avec une malignité spéciale, entraînant une mortalité élevée, que la vaccination antidiphtérique au moyen de l'anatoxine a déjà été utilisée en France et dans plusieurs nations, que cette vaccination a fait la preuve de son innocuité et de son efficacité, l'Académie demande aux Pouvoirs publics que cette méthode soit instituée systématiquement, notamment parmi les enfants qui fréquentent les écoles et que cette pratique soit mise en œuvre dans les départements et les villes où l'inspection médicale est organisée ».

En 1938, la vaccination par l'anatoxine diphtérique était déclarée obligatoire pour les enfants âgés de 1 an à 14 ans (Loi du 25 juin 1938). Cette Loi était complétée par celles du 24 novembre 1940 et du 7 septembre 1948, lesquelles joignaient, dans l'obligation, la vaccination par l'anatoxine tétanique à la vaccination antidiphtérique, selon la formule des vaccinations associées, chez tous les enfants dès l'âge de 12 mois et avant 18 mois.

D'autre part, en conséquence des nombreux essais effectués avec succès dans des effectifs militaires très importants, une Loi avait été promulguée le 15 août 1936 qui rendait obligatoires dans l'Armée française les vaccinations associées contre la diphtérie, le tétanos, les affections typhoïdes, à l'aide du mélange d'anatoxines diphtérique et tétanique et du vaccin antityphoparatyphoïdique.

Ces méthodes sont maintenant d'un usage universel.

Dans une prochaine Note nous ferons connaître les résultats obtenus en France et dans le monde, grâce à la vaccination au moyen de l'anatoxine diphtérique.

(*) Séance du 4 septembre 1961.

(1) G. Ramon, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 1338; *Ann. Inst. Pasteur*, 38, janvier 1924, p. 1.

(2) En grec, *ana* indique un renversement et signifie aussi « contraire » d'où *anatoxine* qui n'est plus une toxine; *anatoxique* qui n'est plus toxique, après l'avoir été.

(3) G. Ramon, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1436.

(4) G. Ramon, *Ann. Inst. Pasteur*, 39, janvier 1925, p. 1.

(5) G. Ramon et Chr. Zoeller, *C. R. Soc. Biol.*, 94, 1926, p. 106.

(6) G. Ramon et Chr. Zoeller, *Paris Médical*, n° 23, 1926, p. 539; *Ann. Inst. Pasteur*, 41, 1927, p. 803.

(7) Nous avons fait connaître les premiers résultats de ces essais initiaux dès la fin de l'année 1924. G. Ramon, *Paris Médical*, 6 décembre 1924; *Ann. Inst. Pasteur*, 39, 1925, p. 1.

(8) Voir *Bull. Acad. Méd.*, 99, 1928, p. 312.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Théorèmes des accroissements finis pour les applications différentiables, au sens d'Hadamard-Fréchet, dans les espaces vectoriels topologiques.* Note (*) de M. **Manuel Balanzat**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Dans une Note antérieure [1], nous avons donné la définition et les propriétés locales de la différentielle d'Hadamard-Fréchet dans les espaces vectoriels topologiques. Nous nous proposons dans cette Note d'étendre quelques propriétés de type global, qui se rapportent à la différentiabilité dans un domaine.

Dans l'étude des propriétés locales, il n'était pas nécessaire d'imposer aux espaces la condition d'être localement convexes, mais il n'en est pas de même dans le cas des propriétés globales, si l'on veut qu'une application avec une différentielle nulle dans tous les points d'un ensemble ouvert et connexe soit une constante.

En effet, considérons l'espace vectoriel des fonctions réelles mesurables d'une variable réelle, et soit M son quotient par la relation d'équivalence : égalité p. p. Il est connu que, si l'on définit comme voisinages de l'origine les ensembles $V(\delta, \varepsilon)$ où $f \in V(\delta, \varepsilon)$ si, et seulement si, $|f(x)| \leqq \delta$, sauf aux points d'un ensemble ouvert dont la mesure est $\leqq \varepsilon$, on obtient un espace vectoriel topologique, séparé, métrisable et non localement convexe. Si maintenant à chaque nombre réel λ, nous faisons correspondre la fonction de Heaviside $Y(x - \lambda)$, nous obtenons une application de R dans M, non constante et dont la dérivée est nulle en chaque point.

Tous les espaces que nous allons considérer seront des espaces vectoriels topologiques (au sens de Bourbaki) sur le corps des nombres réels, séparés et localement convexes.

Nous allons généraliser le théorème des accroissements finis qui, pour les espaces normés et la différentielle de Stolz-Fréchet, dit que : si f est une application d'une boule B de X dans Y, avec une différentielle D_x dans chaque point x de B, satisfaisant à la condition $\|D_x\| \leqq k$, alors, pour tout couple a et b de points de B, on a

$$\|f(b) - f((a)\| \leqq k \|b - a\|.$$

Nous considérerons maintenant une application $y = f(x)$ d'un ensemble ouvert et convexe Ω d'un espace X dans un autre espace Y, différentiable dans chaque point de Ω, et nous désignerons par $D_x(\Delta x)$ la différentielle

dans chaque point x de Ω. D_x est un point de l'espace $\mathcal{L}(X, Y)$; nous considérerons dans cet espace des σ-topologies et nous supposerons toujours que σ est un recouvrement de X.

La condition $\| D_x \| \leqq k$ peut se généraliser de plusieurs façons dans le cas des espaces non normés, et nous avons pu démontrer, pour certaines de ces généralisations, les théorèmes suivants :

THÉORÈME 1. — *Si les différentielles de f dans Ω vérifient la condition suivante :*

On peut trouver un ensemble A *de* X *et un voisinage* V *fermé, équilibré et convexe de* o *dans* Y, *tels que*

$$x \in \Omega \quad \text{et} \quad \Delta x \in A \Rightarrow D_x(\Delta x) \in V.$$

Alors on a

$$a \in \Omega, \quad b \in \Omega \quad \text{et} \quad b - a \in tA \Rightarrow f(b) - f(a) \in tV.$$

THÉORÈME 2. — *Si l'ensemble des différentielles de f dans Ω est borné pour une σ-topologie, alors :*

Pour tout $A \in \sigma$, *et tout voisinage* V *de* o *dans* Y *fermé, équilibré et convexe, il est possible de trouver un nombre réel positif* $\lambda(A, V)$ *tel que*

$$a \in \Omega, \quad b \in \Omega \quad \text{et} \quad b - a \in tA \Rightarrow f(b) - f(a) \in \lambda t V.$$

THÉORÈME 3. — *Si l'ensemble des différentielles de f dans Ω est équicontinu, alors :*

Étant donné un voisinage V *de* o *dans* Y, *il existe un voisinage* U *de* o *tel que*

$$a \in \Omega \quad b \in \Omega \quad \text{et} \quad b - a \in tU \Rightarrow f(b) - f(a) \in tV.$$

Il est possible d'étendre, avec des légères modifications ces trois théorèmes au cas où Ω au lieu d'être ouvert et convexe est ouvert et connexe.

Une conséquence importante de ces théorèmes est le résultat suivant :

THÉORÈME 4. — *Si f est une application différentiable d'un ensemble ouvert d'un espace* X *dans un autre espace* Y, *dont la différentielle est identiquement nulle, alors f se réduit à une constante sur chaque composante connexe de l'ensemble ouvert.*

On peut donner aussi la généralisation suivante du théorème de Rolle :

THÉORÈME 5. — *Soit* A *un ouvert d'un espace* X, *tel que* $\overline{A}$ *soit compact, et soit f une application continue de* $\overline{A}$ *dans* R, *différentiable sur* A *et nulle sur la frontière de* A.

Alors, au moins dans un point de A, *la différentielle est nulle.*

Les théorèmes des accroissements finis permettent de généraliser certains résultats classiques de la théorie de la différentielle. En particulier, nous avons pu démontrer le théorème suivant sur les suites des applications différentiables :

Théorème 6. — *Soit* Ω *un ensemble ouvert et connexe d'un espace* X; *soit* $f_n(x)$ *une suite d'applications de* Ω *dans un autre espace* Y *différentiables.*

Nous supposons que la suite des différentielles dans chaque point x *de* Ω, $D_{n,x}$ *est uniformément convergente sur* Ω *dans une* σ*-topologie de* $\mathcal{L}$ (X, Y). *Soit* D_x *sa limite. Alors :*

a. Si la suite f_n *converge en chaque point de* Ω *vers* f, *la convergence est uniforme sur tout ensemble* K *de* σ *qui peut être recouvert par un nombre fini d'ensembles ouverts et convexes contenus dans* Ω *(en particulier pour tout compact de* σ *contenu dans* Ω*);*

b. Si l'espace Y *est complet par rapport aux suites, et s'il existe un point* x_0 *de* Ω *tel que la suite* $f_n(x_0)$ *soit convergente, alors la suite* f_n *converge dans chaque point de* Ω*;*

c. Si la σ*-topologie est celle de la convergence compacte dans* X *(ou une autre* σ*-topologie plus fine) et si les* f_n *convergent dans chaque point de* Ω *vers* f, *alors :* f *est différentiable dans chaque point* x *de* Ω, *et sa différentielle est* D_x.

Il est possible d'étendre les résultats du dernier théorème aux familles $f_\lambda(x)$ d'applications différentiables de $L \times X$ dans Y, où L est un espace topologique et en prenant la convergence pour $\lambda \to \lambda_0$.

(*) Séance du 28 août 1961.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2459.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Réponse de la couche limite (supposée laminaire) et de la force de frottement unitaire sur une plaque plane indéfinie, aux fluctuations du courant.* Note de M. **Ambarish Ghosh**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit une plaque plane indéfinie placée à l'incidence nulle, dans le courant uniforme à l'infini d'un fluide pesant, visqueux et incompressible. Considérons le cas de l'écoulement bidimensionnel suivant : la plaque est fixe et la vitesse U du courant à l'infini oscille en grandeur harmoniquement, autour d'une valeur moyenne U_0, ce qu'on peut écrire :

$$U = U_0(1 + \varepsilon e^{i\omega t}). \tag{1}$$

Ce cas peut se ramener au suivant : la vitesse de l'écoulement à l'infini est invariable et la plaque effectue des oscillations harmoniques de translation dans son plan, dont le module du vecteur vitesse (normal à son bord d'attaque), est

$$a\omega = U_0\varepsilon. \tag{2}$$

Dans (1) et (2), ω représente la pulsation de l'écoulement ou de la plaque; a, l'amplitude de l'oscillation de la plaque; t, le temps et ε un facteur numérique inférieur à 1.

Pourvu que le fluide soit faiblement visqueux et les vitesses non trop faibles, le mouvement du fluide au tout voisinage de la plaque peut être traité par la théorie de la couche limite.

Le problème a été déjà traité théoriquement par M. J. Lighthill [1], qui prend pour composantes de la vitesse à l'intérieur de la couche limite, les expressions suivantes :

$$\begin{cases} u(x, y, t) = u_0(x, y) + \varepsilon e^{i\omega t} u_1(x, y), \\ v(x, y, t) = v_0(x, y) + \varepsilon e^{i\omega t} v_1(x, y); \end{cases} \tag{3}$$

où u_0 et v_0 seraient les composantes de la vitesse dans le cas où l'écoulement sain serait stationnaire ($\varepsilon = 0$). Portant les expressions de u et v, dans les équations de la couche limite, et ne retenant que les termes d'ordre ε, u_1 satisfait alors une équation aux dérivées partielles linéaire avec des conditions aux limites simples. L'auteur poursuit le calcul par des méthodes approximatives, en distinguant deux cas : $\omega x/U_0$ petit et $\omega x/U_0$ grand (l'origine des axes de coordonnées est prise au bord d'attaque, et l'axe des x orienté positivement dans le sens de l'écoulement général).

L'intégration est effectuée dans le premier cas pour une méthode analogue à celle de Kármán-Polhausen, tandis que dans le deuxième cas, les termes convectifs des accélérations sont négligés devant la dérivée temporelle de la vitesse, ce qui permet à l'auteur une intégration immédiate.

J'ai repris ce calcul en adoptant les mêmes hypothèses que Lighthill mais en effectuant l'intégration des équations par une méthode exacte,

qui constitue une extension au cas périodique de la méthode bien connue que H. Blasius avait établie dans le cas d'un mouvement uniformément accéléré.

Pour $\omega x/U_0$ petit, c'est-à-dire au voisinage du bord d'attaque, il convient de prendre comme variable indépendante, la variable réduite : $\eta = y\,(U_0/\nu x)^{1/2}$, u et φ se présentent alors sous la forme de séries dont les termes successifs sont des fonctions de η, les coefficients de ces termes étant à un facteur constant près les puissances entières successives de $\omega x/U_0$. Pour $\omega x/U_0$ grand, il convient de prendre comme variable indépendante $Y = y\,(i\omega/\nu)^{1/2}$, u et φ se présentent alors sous la forme de séries dont les termes successifs sont des fonctions de Y, tandis que les coefficients de ces termes sont à un facteur constant près les puissances entières successives de $\alpha = (U_0/i\omega x)^{1/2}$.

Dans le premier cas on obtient pour le module de la composante périodique de la force de frottement unitaire,

$$\left|\varepsilon\mu\left(\frac{\partial u_1}{\partial y}\right)_{y=0}\right| = \varepsilon\tau_0\left\{\left[\frac{3}{2}+\frac{b}{\alpha_0}\left(\frac{\omega x}{U_0}\right)^2-\frac{d}{\alpha_0}\left(\frac{\omega x}{U_0}\right)^4+\ldots\right]^2 + \left[\frac{a}{\alpha_0}\left(\frac{\omega x}{U_0}\right)-\frac{c}{\alpha_0}\left(\frac{\omega x}{U_0}\right)^3+\frac{e}{\alpha_0}\left(\frac{\omega x}{U_0}\right)^5+\ldots\right]^2\right\}^{\frac{1}{2}},$$

le premier terme du crochet correspond à la partie réelle, et le deuxième terme à la partie imaginaire, de cette composante écrite sous la forme symbolique. La phase relative s'en déduit immédiatement.

On a, d'autre part :

$$\tau_0 = \alpha_0\mu U_0\left(\frac{U_0}{\nu x}\right)^{\frac{1}{2}};\quad 4\alpha_0 = 1{,}328;\quad a = 0{,}859;\quad b = 0{,}486;$$
$$c = 0{,}386;\quad d = 0{,}282;\quad e = 0{,}18.$$

Dans le deuxième cas on obtient de même :

$$\left|\varepsilon\mu\left(\frac{\partial u_1}{\partial y}\right)_{y=0}\right| = \varepsilon\tau_0\left\{\left[\frac{1}{\alpha_0\sqrt{2}}\left(\frac{U_0}{\omega x}\right)^{-\frac{1}{2}}+\frac{45\alpha_0}{512\sqrt{2}}\left(\frac{U_0}{\omega x}\right)^{\frac{5}{2}}+\ldots\right]^2 + \left[\frac{1}{\alpha_0\sqrt{2}}\left(\frac{U_0}{\omega x}\right)^{-\frac{1}{2}}-\frac{5}{16}\frac{U_0}{\omega x}-\frac{45\alpha_0}{512\sqrt{2}}\left(\frac{U_0}{\omega x}\right)^{\frac{5}{2}}\right]^2\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Tandis que la phase relative s'écrit évidemment :

$$\theta = \operatorname{arctg}\frac{1-\frac{5\sqrt{2}}{16}\alpha_0\left(\frac{U_0}{\omega x}\right)^{\frac{3}{2}}-\frac{45}{512}\alpha_0^2\left(\frac{U_0}{\omega x}\right)^3}{1+\frac{45}{512}\alpha_0^2\left(\frac{U_0}{\omega x}\right)^3},$$

θ est donc une fonction positive et croissante de $\omega x/U_0$, qui tend vers $\pi/4$ quand ce paramètre augmente indéfiniment; de plus, les deux solutions se raccordent très sensiblement pour $\omega x/U_0 = 1$.

(1) M. J. LIGHTHILL, *Proc. Roy. Soc. London*, (1), 224, 1954, p. 1-23.

(*Institut de Mécanique des Fluides de l'Université d'Aix-Marseille.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Rotation d'un massif rectangulaire dans un milieu pulvérulent plan limite par une horizontale.* Note (*) de MM. JEAN BIAREZ et JEAN-FRANÇOIS CAPELLE, présentée par M. Albert Caquot.

L'étude expérimentale se fait de la même manière que pour un massif mince [*cf.* (1), (2), (3)].

Nous présentons ci-après les résultats de nos expériences, poursuivant le même but que celles décrites dans (1) avec les mêmes matériaux; mais, cette fois, nous prenons en compte l'épaisseur B de l'écran [cf. *fig.* 1 pour les notations; les autres notations et définitions de (2) et (3) sont reprises].

1. *Étude cinématique* ($0{,}05 < P/Q < 0{,}2$). — Si la profondeur relative D/B du massif de fondation est supérieure à 1, le centre instané de rotation (ou C. I. R.) est toujours situé environ aux trois quarts de la fiche ($x' = X/D = 0{,}71$) (*fig.* 1); il ne se trouve pas dans l'axe du massif mais est décalé du côté vers lequel est dirigée la force F provoquant le mouvement (photo 1).

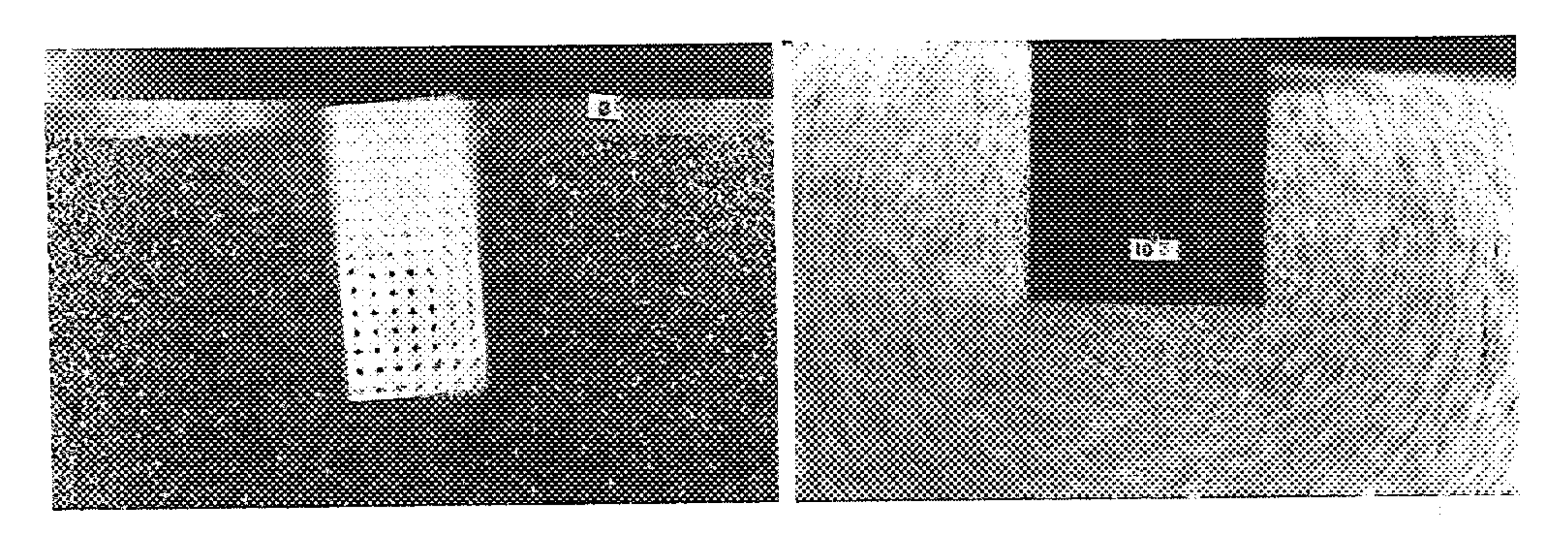


Photo 1. — Appareil photographique fixe.
Rotation du massif rectangulaire dans le sens direct.
Photo 2. — Appareil photographique solidaire du massif rectangulaire.
Rotation du massif rectangulaire dans le sens direct.

Pour un massif de fondation de densité égale à 1, on a la formule approchée empirique :

$$\frac{Y}{B} = 0{,}12\frac{D}{B} + \frac{Y_0}{B},$$

où P et Q sont respectivement le poids de la fondation et la force portante limite sur la base de celle-ci.

Y_0 est une constante pour une fondation donnée, qui dépend de la profondeur relative D/B et de la surcharge relative P/Q de la fondation.

2. *Étude mécanique.* — Pour $D/B > 2$ et $P/Q < 0{,}2$, le moment maximal de rotation est proportionnel au cube de la profondeur et l'influence de B négligeable; la formule approchée donnée en (2) peut suffire.

Pour $P/Q < 0{,}05$, le moment peut toujours être considéré comme la somme du moment provoqué par la butée et la poussée à la partie supé-

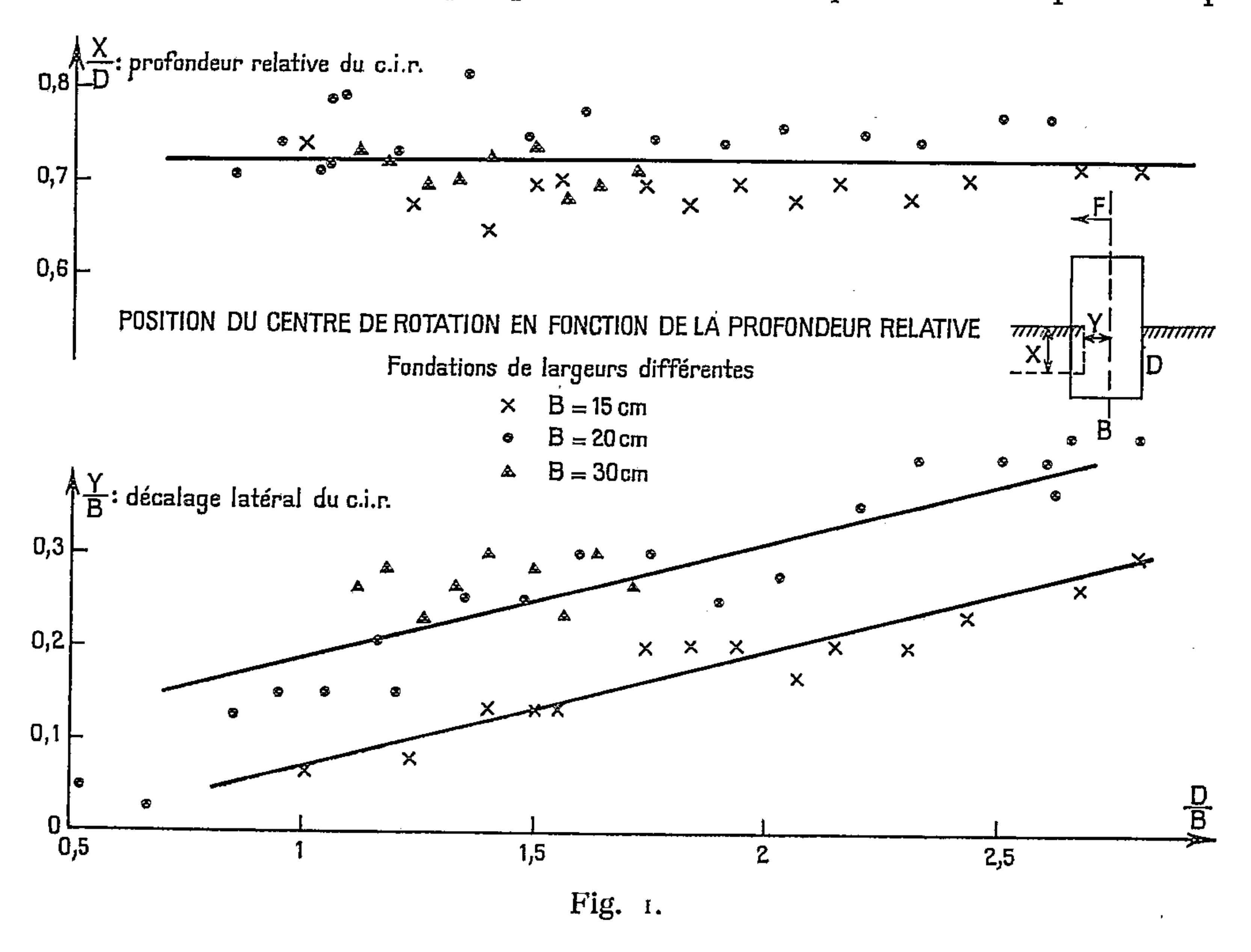


Fig. 1.

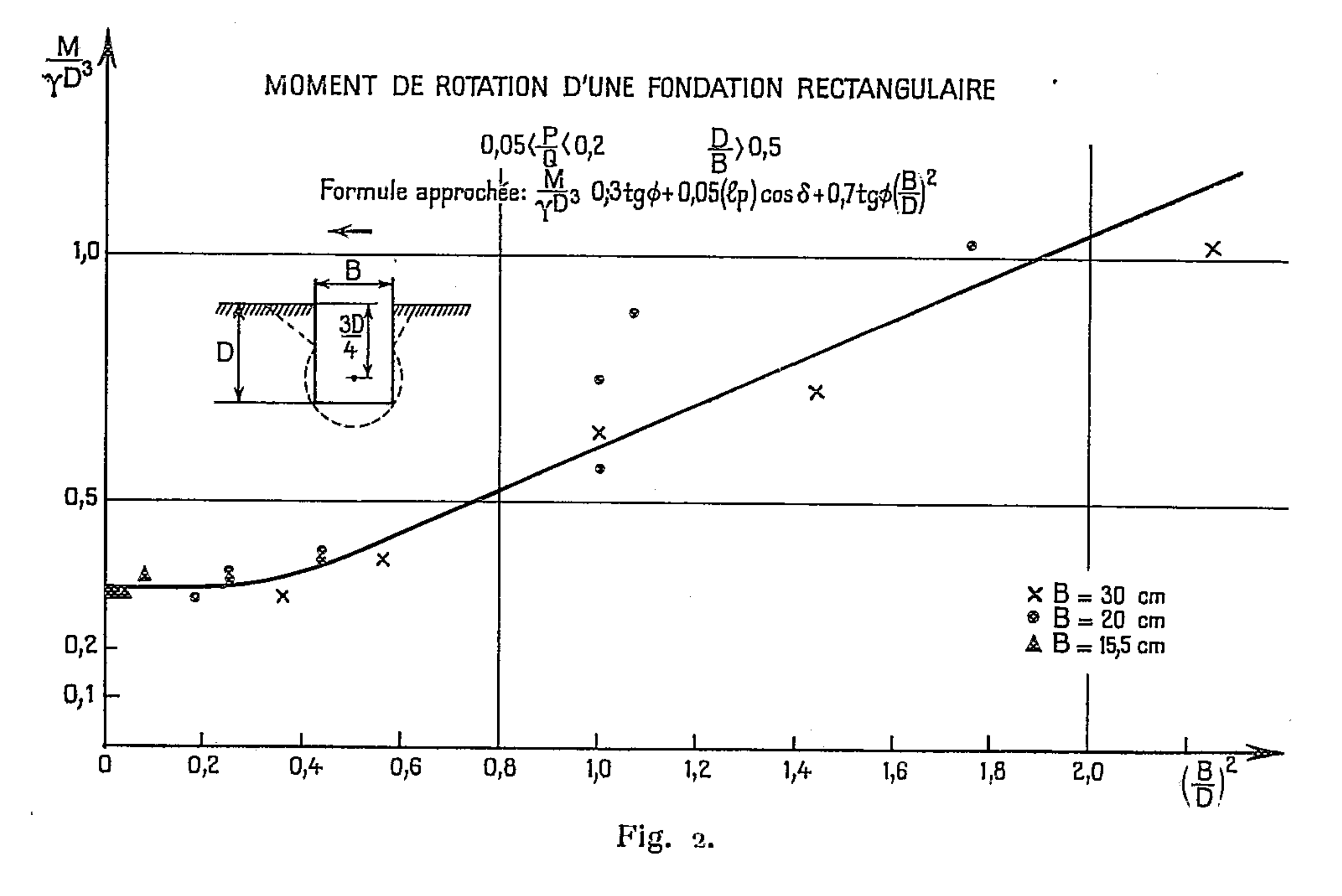


Fig. 2.

rieure et du moment de rotation d'un cylindre de rayon $R = \sqrt{(D^2/16) + (B^2/4)}$ qui n'est en contact avec le milieu que sur une partie de son contour. Si l'on

admet que la contrainte tangentielle sur le cylindre est $\gamma D \operatorname{tg} \Phi$, on obtient un moment de rotation légèrement supérieur à l'expérience (*fig.* 2); celle-ci correspond approximativement à la formule suivante :

$$\frac{M}{\gamma D^3} = 0,3 \operatorname{tg} \Phi + 0,05 (b - p) \cos \delta + 0,7 \operatorname{tg} \Phi \left(\frac{B}{D} \right)^2.$$

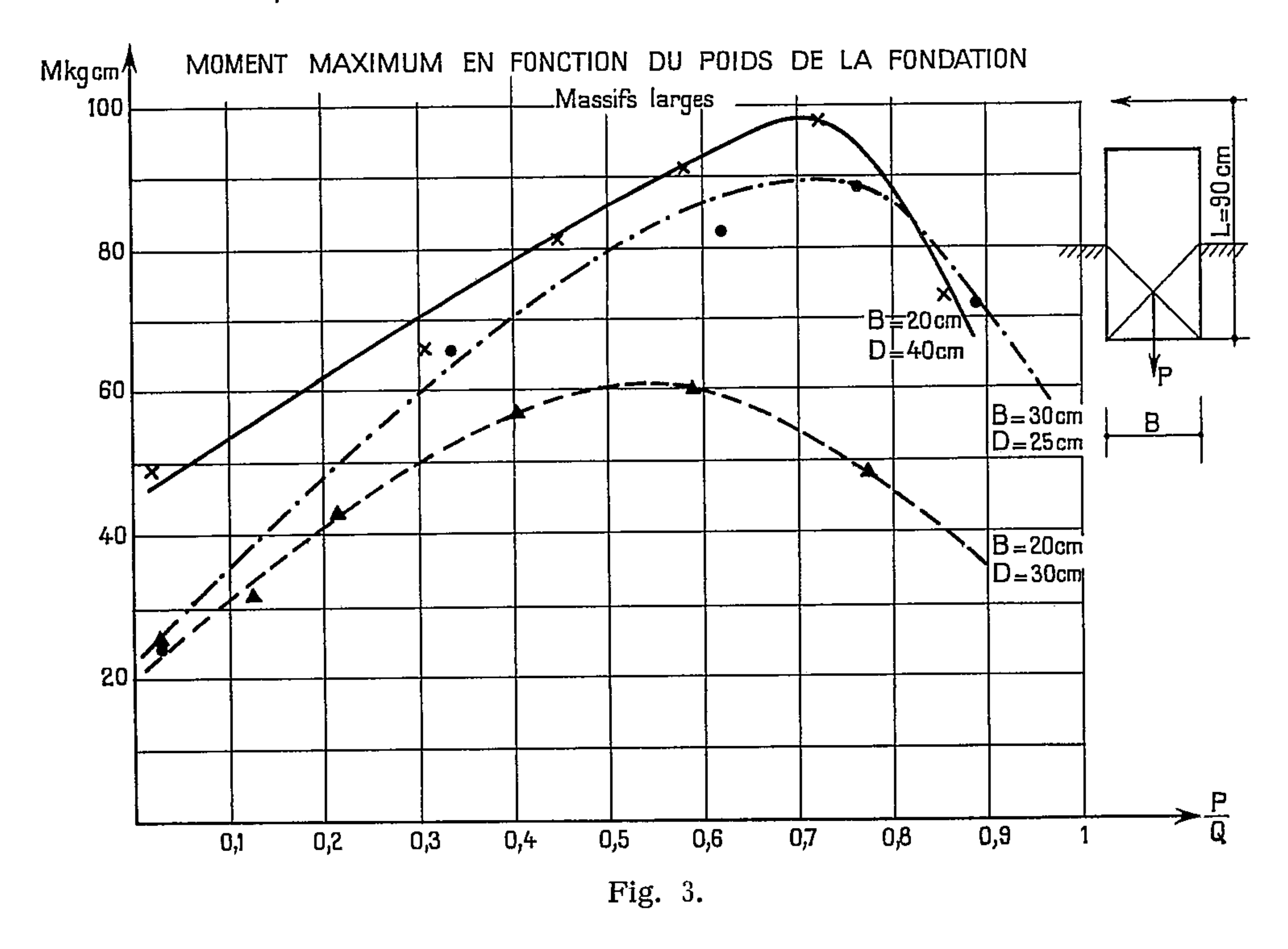


Fig. 3.

La valeur du moment maximal double si le poids relatif passe de 0,1 à 0,6 (*fig.* 3); on a donc intérêt, pour augmenter le moment résistant maximal des fondations soumises à un couple de renversement, à prendre un coefficient de sécurité relativement faible [*cf* ([2])] sur la force portante.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

([1]) J. Biarez et R. Nègre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2513.

([2]) J. Biarez et J. F. Capelle, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 795.

([3]) J. Biarez et J. F. Capelle, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 937.

([4]) J. Biarez, Proc. Conf. de Bruxelles 1958 sur les *Problèmes de pressions de Terres*, Bruxelles, 3, 1958, p. 217.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Générateur de fréquence étalon à point fixe utilisant la division de fréquence par multivibrateur à transistor.* Note (*) de MM. **César Curie** et **Robert Delsol**, transmise par M. Léopold Escande.

Les différentes méthodes employées pour diviser, en fréquence, un signal périodique, nécessitent des oscillateurs, type « blocking », des multivibrateurs astables, ou le montage « pompe à diode ». Les auteurs proposent l'emploi de multivibrateurs bistables, pouvant diviser par un nombre supérieur à 2, atteignant des rapports de division supérieurs au montage astable.

Considérons un montage multivibrateur bistable commandé à la fréquence de « triggering » $F_0 = 1/T_0$ (*fig.* 1).

A l'équilibre : le transistor Tr 1 est à l'état bloqué $V_{BE} = (V_{BE})_{OFF}$ valeur négative (dans le cas de transistors NPN) et le transistor Tr 2, en état de saturation, soit $V_{CE} \neq 0$. Les capacités C_K aux bornes des résistances R_K assurent une commutation rapide. (Leurs valeurs sont de l'ordre de 36 à 200 pF) ; dans ces conditions, la capacité C_K se charge sous une certaine tension, voisine de E_1, à travers R_{C_1} et le transistor Tr 2 reste à l'état de saturation.

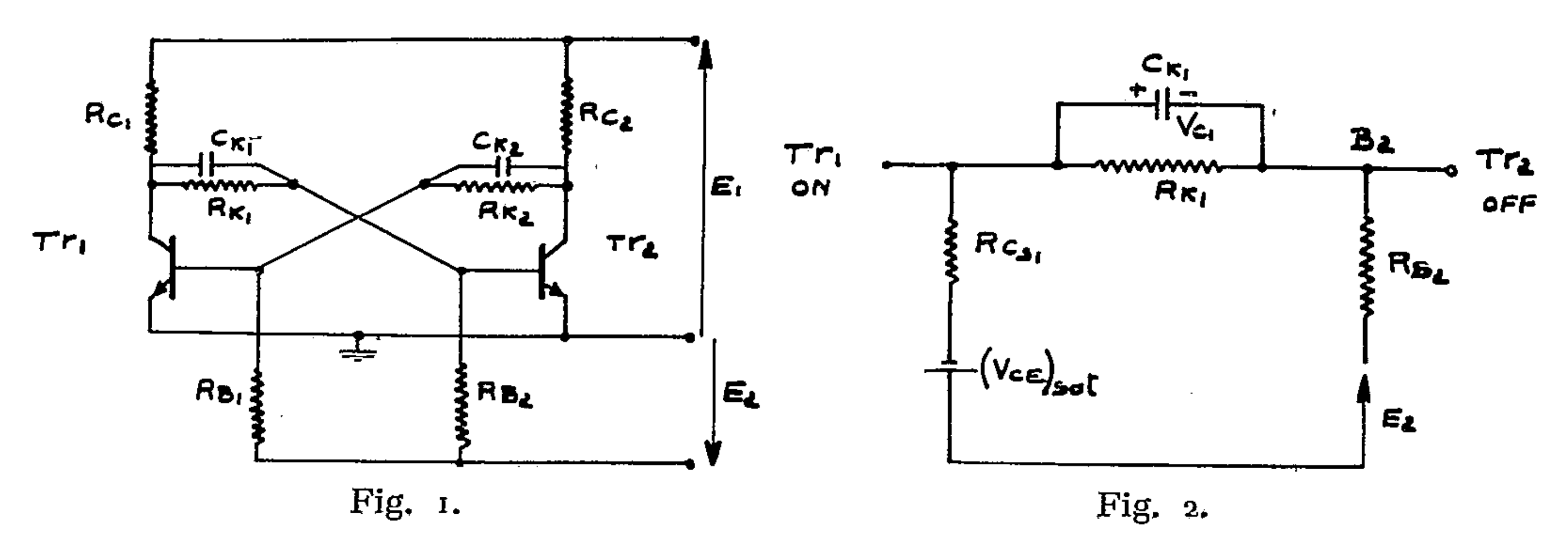


Fig. 1. Fig. 2.

Avec une impulsion, faisons basculer le montage. C_{K_1} se décharge dans le circuit (*fig.* 2) ; sa constante de temps est

$$C_K \frac{(R_{C_{S_1}} + R_{B_2}) R_{K_1}}{R_{C_{S_1}} + R_{B_2} + R_{K_1}} = \tau_K = C_K \, \text{Reg},$$

avec

$$\text{Reg} = \frac{(R_{C_{S_1}} + R_{B_2}) R_{K_1}}{R_{C_{S_1}} + R_{B_2} + R_{K_1}}.$$

Avant l'impulsion suivante, cette capacité doit s'être pratiquement déchargée (au moins à 63 %) ; et l'on choisit C_K en fonction de R_B, R_K et R_{C_S}, résistance équivalente au transistor, à l'état saturé, et F_0 fréquence de « triggering », de sorte que

$$C_K \leq \frac{R_{C_S} + R_B + R_K}{(R_{C_S} + R_B) R_K} T_0.$$

Donnons à cette capacité des valeurs bien plus grandes, telles que C_K Reg $= nT_0$ environ, $1 < n < 20$); la tension base du transistor « bloqué », V_{B_2} remonte exponentiellement vers $(V_{BE})_{OFF}$, à laquelle elle se fixe, si l'on arrête la commande; on a là une position stable.

Après le basculement les impulsions suivantes sont transmises à la base, et se superposent à la courbe $V_{B_2}(+)$ (*fig.* 3).

En réglant l'amplitude des impulsions de commande on pourra diviser par des valeurs supérieures à 2. La division par 2 sera obtenue à l'aide de la plus grande amplitude.

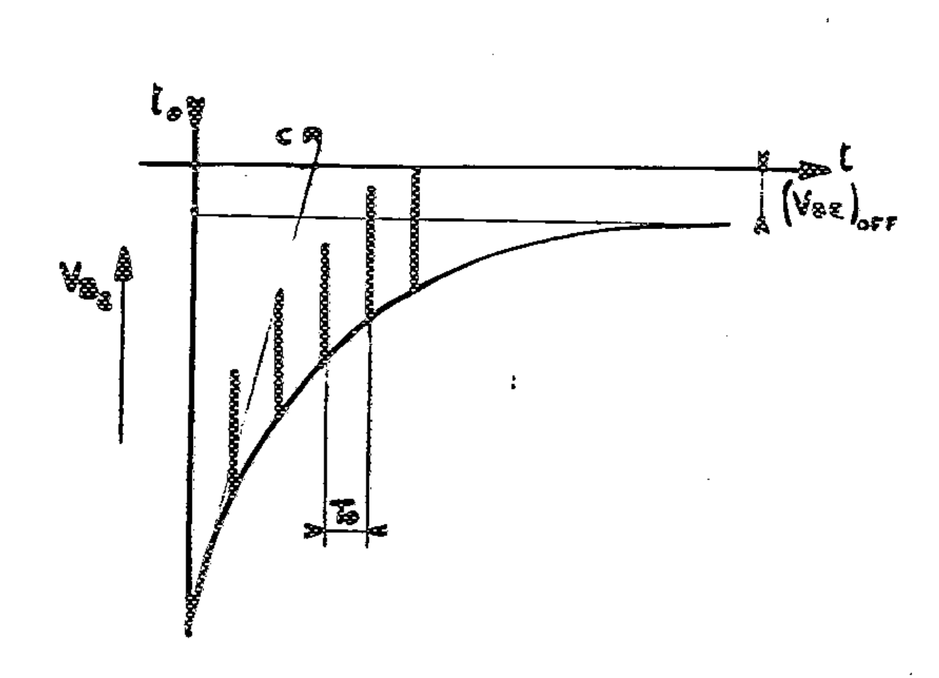


Fig. 3.

Fig. 4.

L'analyse de la courbe $V_B(+)$ montre qu'une division stable par $2n$ (n entier) est obtenue si l'on prend :

$$C_K \text{ Reg} = nT_0.$$

Le signal (du type astable) pris sur un collecteur montre (*fig.* 4) qu'à la tension rectangulaire de période $2nT_0$, apparaissent tous les T_0 des impulsions superposées.

Considérons donc ce que nous appellerions une chaîne élémentaire. A l'entrée de cette chaîne nous disposons d'un train d'impulsions de période T_0, de même polarité et d'amplitude réglable, sous basse impédance.

Nous trouvons successivement :

1° Un multivibrateur Eccles-Jordan dont C_K est choisi, de telle façon que C_K Reg $= nT_0$, $2n$ étant le rapport de division maximal désiré;

2° Un étage destiné à dériver le signal prélevé sur un collecteur, à éliminer les impulsions parasites, de façon à fournir un train d'impulsions de période $2T_0$ à $2nT_0$;

3° Un multivibrateur bistable, pouvant fonctionner à la fréquence maximale de la gamme considérée, c'est-à-dire avec

$$C_K \leq \frac{1}{\text{Reg}} 2T_0$$

donnant des signaux rectangulaires de période comprise entre $4\,T_0$ et $4\,n\,T_0$, $1 < n < 10$, par exemple.

Supposons $T_0 = 0{,}25\ \mu s$ (4 MHz), on obtiendrait avec $2\,n = 20$:

— à la sortie de l'étage 2, des impulsions de période : 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 3, 3,5, 4, 4,5 5 μs;

— à la sortie du multivibrateur 3, des signaux rectangulaires de période : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 μs.

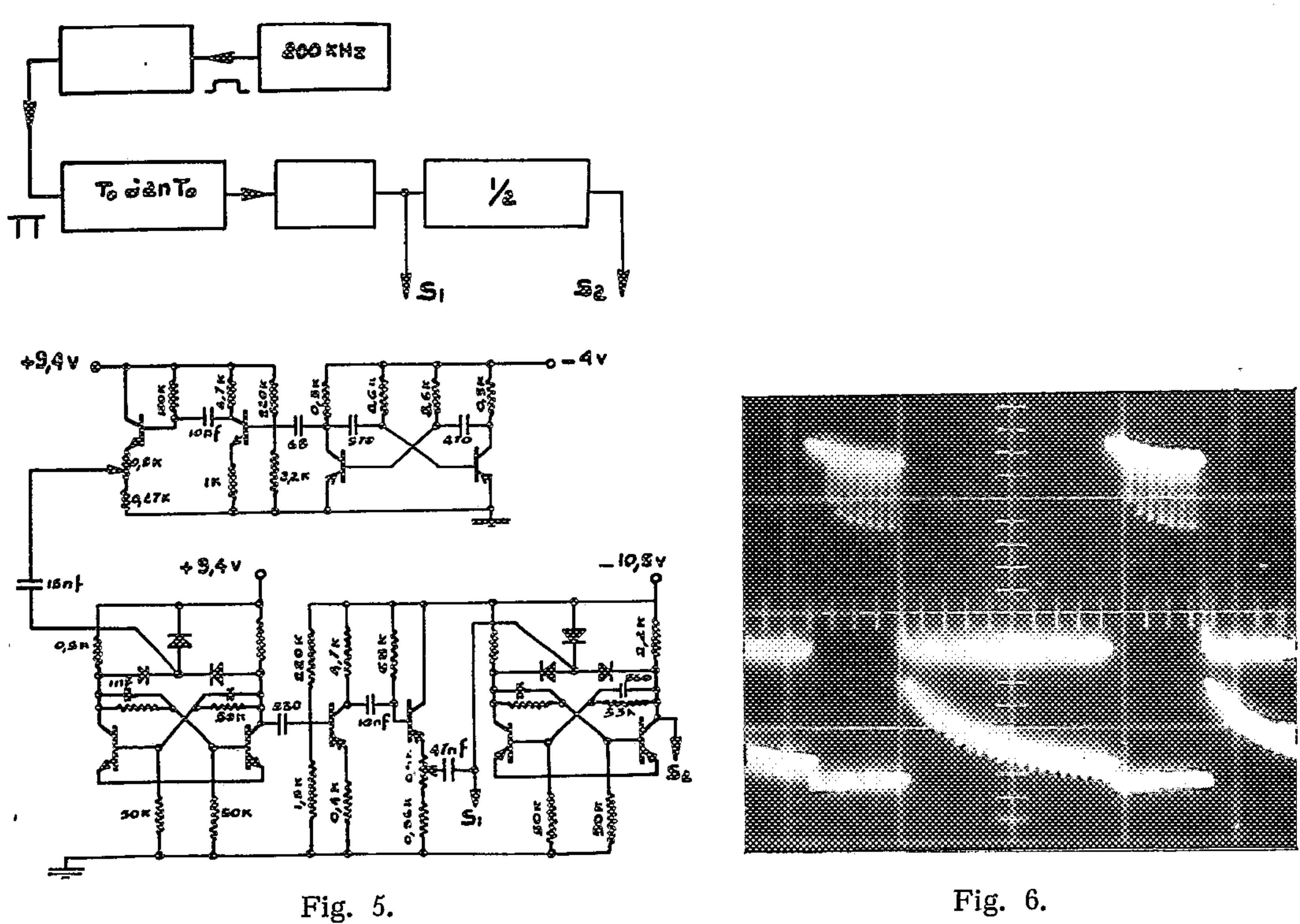


Fig. 5. Fig. 6.

Montage expérimental (*fig.* 5). — Un oscillateur astable précède la chaîne étudiée. Il délivre des signaux rectangulaires, de période 5 μs (200 KHz). Il est suivi d'un étage dérivateur délivrant des impulsions négatives d'amplitude réglable.

On obtient :

— En S_1, des impulsions de période : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 μs;

— En S_2, des signaux rectangulaires de période : 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 μs.

On peut voir à la figure 6, la forme des tensions base et collecteur dans le cas des grandes divisions.

(*) Séance du 16 août 1961.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge à haute résolution, vers 1,65 μ, pour des molécules de symétrie C_{3v}. Étude comparative des bandes perpendiculaires du premier harmonique de la vibration antisymétrique de valence du groupement* CH_3. Note (*) de M. **Jacques Chaventon**, présentée par M. Jean Lecomte.

Grâce aux pics de transmission d'un étalon Fabry-Pérot, associé au montage décrit précédemment, la précision dans la position des raies d'absorption peut atteindre 0,03 cm⁻¹, ce qui permet de préciser les perturbations rotationnelles. Une étude comparative de la quantité $(A' - B') - (A'' - B'')$, pris comme repère des perturbations, montre que celles-ci ne sont pas systématiques, aussi bien pour les dérivés monohalogénés du méthane que pour le méthylacétylène et l'acétonitrile.

En l'absence de perturbations, la position des raies d'une bande perpendiculaire s'exprime par

$$\nu = \nu_0 + [A'(1 - 2\xi_i) - B'] \pm 2[A'(1 - \xi_i) - B']K + [(A' - B') - (A'' - B'')]K^2,$$
$$\Delta R_K = {}^{R}Q_{K+1} - {}^{R}Q_K = 2[A'(1 - \xi_i) - B'] + (A' - B') - (A'' - B'') + 2[(A' - B') - (A'' - B'')]K,$$
$$\Delta P_K = {}^{P}Q_K - {}^{P}Q_{K+1} = 2[A'(1 - \xi_i) - B'] + (A' - B') - (A'' - B'') - 2[(A' - B') - (A'' - B'')]K$$

pour le niveau $v_i = 2$, $\xi_i = -2\xi$ (ξ correspondant au niveau $v_i = 1$).

La quantité ΔR_K, en fonction de K, est représentée par une droite de pente $(A' - B') - (A'' - B'')$.

La quantité ΔP_K donne lieu à une droite de même origine, mais dont la pente a une valeur opposée. Au moyen d'une opération de symétrie, par rapport à l'axe des ordonnées, les deux droites se placent dans le prolongement l'une de l'autre.

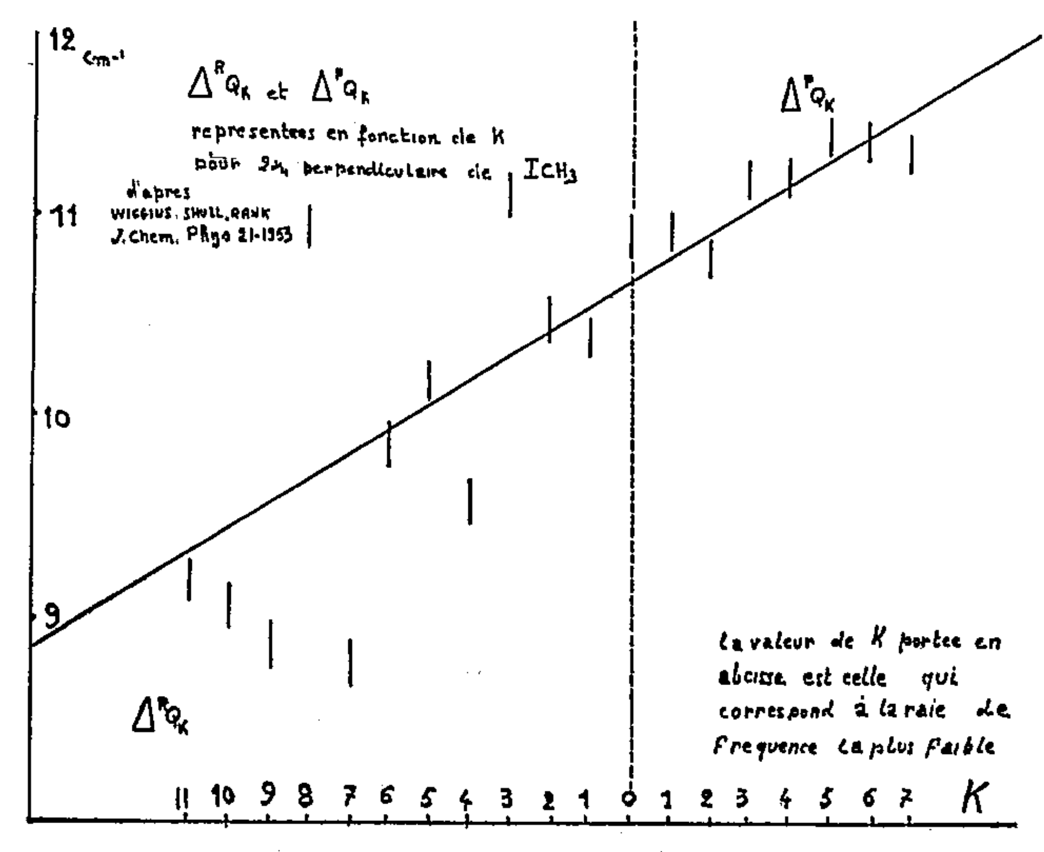


Fig. 1.

La figure 1 est obtenue à partir des résultats donnés dans la référence *J. Chem. phys.*, 21, 1953, p. 1368, pour l'iodure de méthyle.

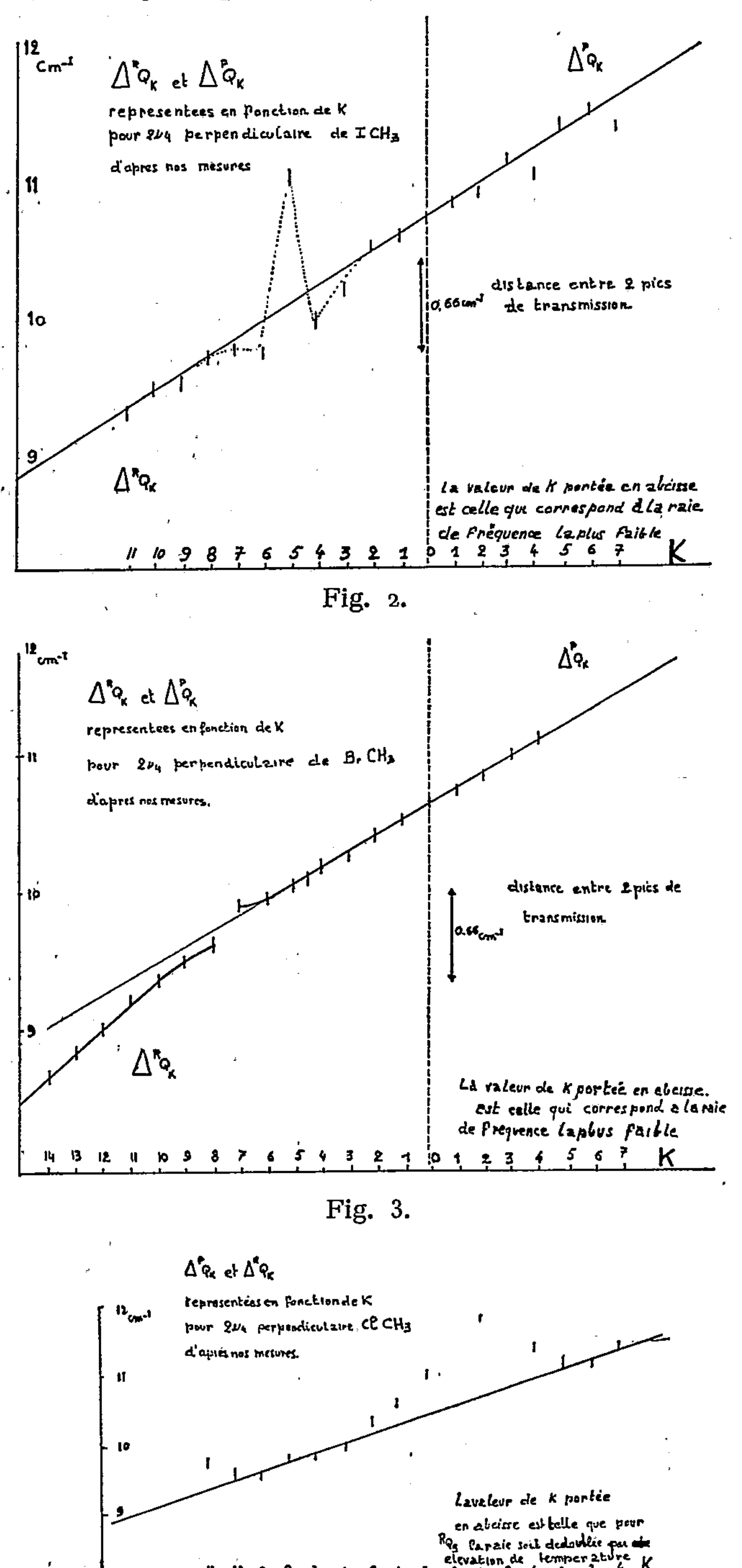


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Les figures 2, 3, 4, 5 donnent les courbes obtenues à partir de nos mesures à l'aide des pics de transmission de l'étalon Fabry-Pérot.

1° La comparaison des figures 1 et 2 met en évidence l'intérêt de la méthode utilisée;

2° Le bromure de méthyle suit sensiblement la loi des raies non perturbées; l'iodure de méthyle présente une seule perturbation aux environs de la raie $^{R}Q_{5}$ dédoublée; le chlorure de méthyle possède une très forte perturbation aux environs de la raie $^{R}Q_{0}$; pour l'acétonitrile, les points

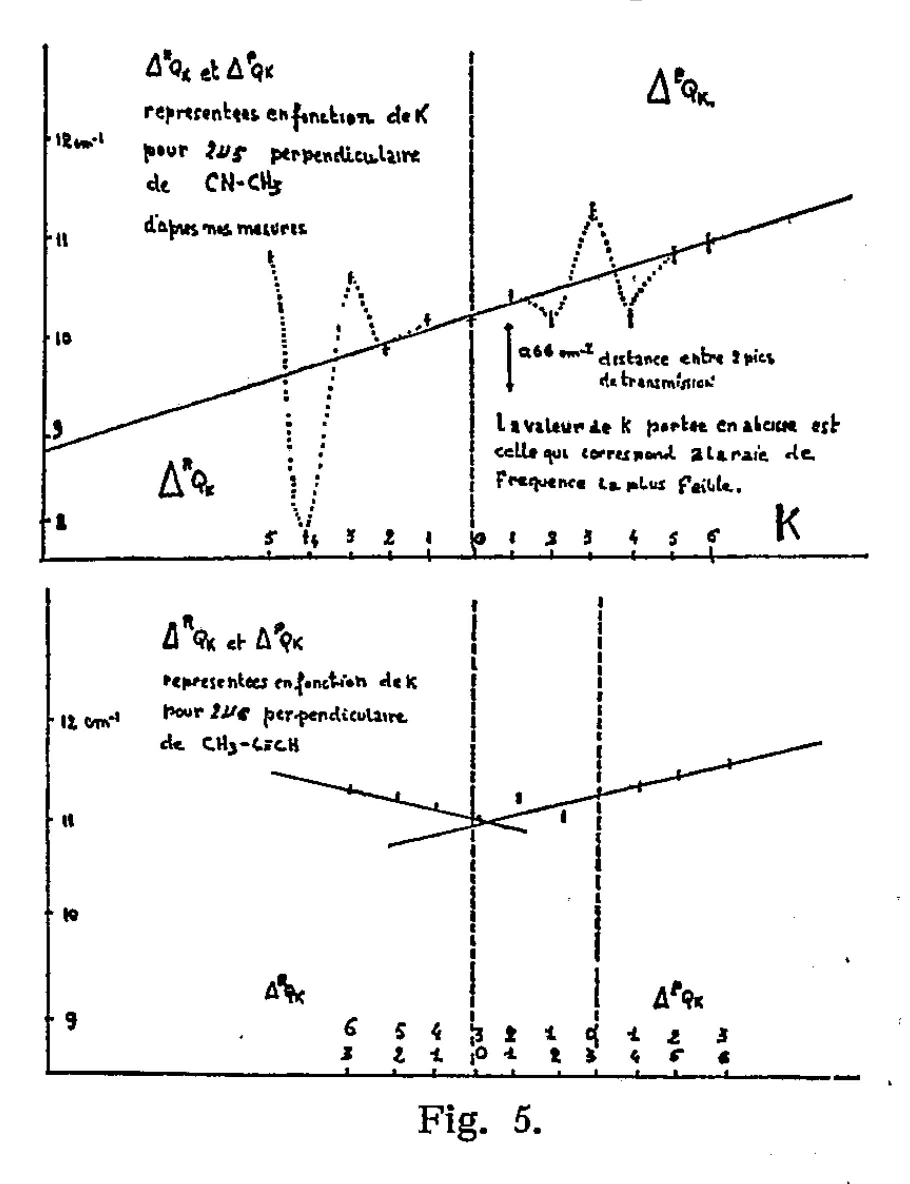


Fig. 5.

sont les plus irrégulièrement répartis; pour le méthylacétylène, les points semblent se placer sur deux portions de droites symétriques.

Cette absence de perturbation systématique pour les différents motifs X, dans les composés CH_3—X, semble indiquer que la perturbation rotationnelle fait intervenir des vibrations de la liaison CX, à l'inverse de la perturbation vibrationnelle constatée pour les niveaux dégénérés dans le premier harmonique de la vibration antisymétrique de valence.

(*) Séance du 16 août 1961.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Mise en évidence de la séparation des champs d'ondes au voisinage de la réflexion totale des rayons X.* Note de M. **André Authier**, présentée par M. Jean Wyart.

On utilise la réfraction multiple des rayons X à travers un cristal parfait pour mettre en évidence la séparation des champs d'ondes au voisinage du domaine de réflexion totale.

On sait que lorsqu'une onde plane monochromatique frappe un cristal sous un angle d'incidence voisin de l'angle de Bragg, deux champs d'ondes prennent naissance [1] (nous négligerons le dédoublement de chacun de ces champs d'ondes en champs polarisés parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence). Dans le cas du montage par transmission, ces champs se propagent tous les deux à l'intérieur du cristal, suivant des trajets distincts [2], [3], [4].

Les phénomènes sont plus compliqués dans le cas du montage par réflexion. Si l'angle d'incidence est compris dans le domaine de réflexion totale (de l'ordre de 1,5 s d'arc), un seul champ d'ondes existe et toute l'énergie correspondante est réfléchie à l'extérieur du cristal; sinon les deux champs existent. L'énergie correspondant à l'un d'eux est réfléchie à l'extérieur du cristal et celle correspondant au deuxième se propage à l'intérieur du cristal; les rôles des deux champs s'échangent de part et d'autre du domaine de réflexion totale.

G. Borrmann, G. Hildebrandt et H. Wagner [5] ont montré l'existence d'un faisceau se propageant à l'intérieur du cristal dans le cas du montage par réflexion. Mais ils ne disposaient pas d'une onde incidente plane et monochromatique et les phénomènes qu'ils ont observés étaient des phénomènes globaux dus à la présence simultanée dans le cristal de tous les trajets d'énergie correspondant à tous les angles d'incidence possibles.

Le montage que nous avons décrit antérieurement [3], [4] permet d'obtenir un pinceau dans lequel une corrélation est établie entre longueur d'onde et angle d'incidence. L'écart à l'incidence de Bragg est alors le même pour tous les rayons du pinceau et tout se passe comme si l'onde incidente était plane et monochromatique. Le foyer F illumine un premier cristal C_1 de silicium, sans dislocation, de 2,78 mm d'épaisseur, le plan réflecteur, réflexion (220), étant perpendiculaire à la face d'entrée du cristal (*fig.* 1). Une fente très fine *f*, permet d'isoler du faisceau issu de C_1 le pinceau désiré. Il frappe un deuxième cristal C_2 de silicium, sans dislocation, le plan réflecteur (110) étant parallèle à la surface. Le pinceau qui pénètre dans le cristal frappe la face verticale perpendiculaire à la face supérieure, et donne naissance à deux faisceaux R_{0j} et R_{hj}, se propageant suivant les directions incidente et réfléchie, respectivement.

Sur une plaque photographique P parallèle à la face latérale du cristal on doit donc voir quatre traces : la trace R_0 du faisceau direct à l'extérieur du cristal (le faisceau déborde latéralement hors du cristal), la trace R_h

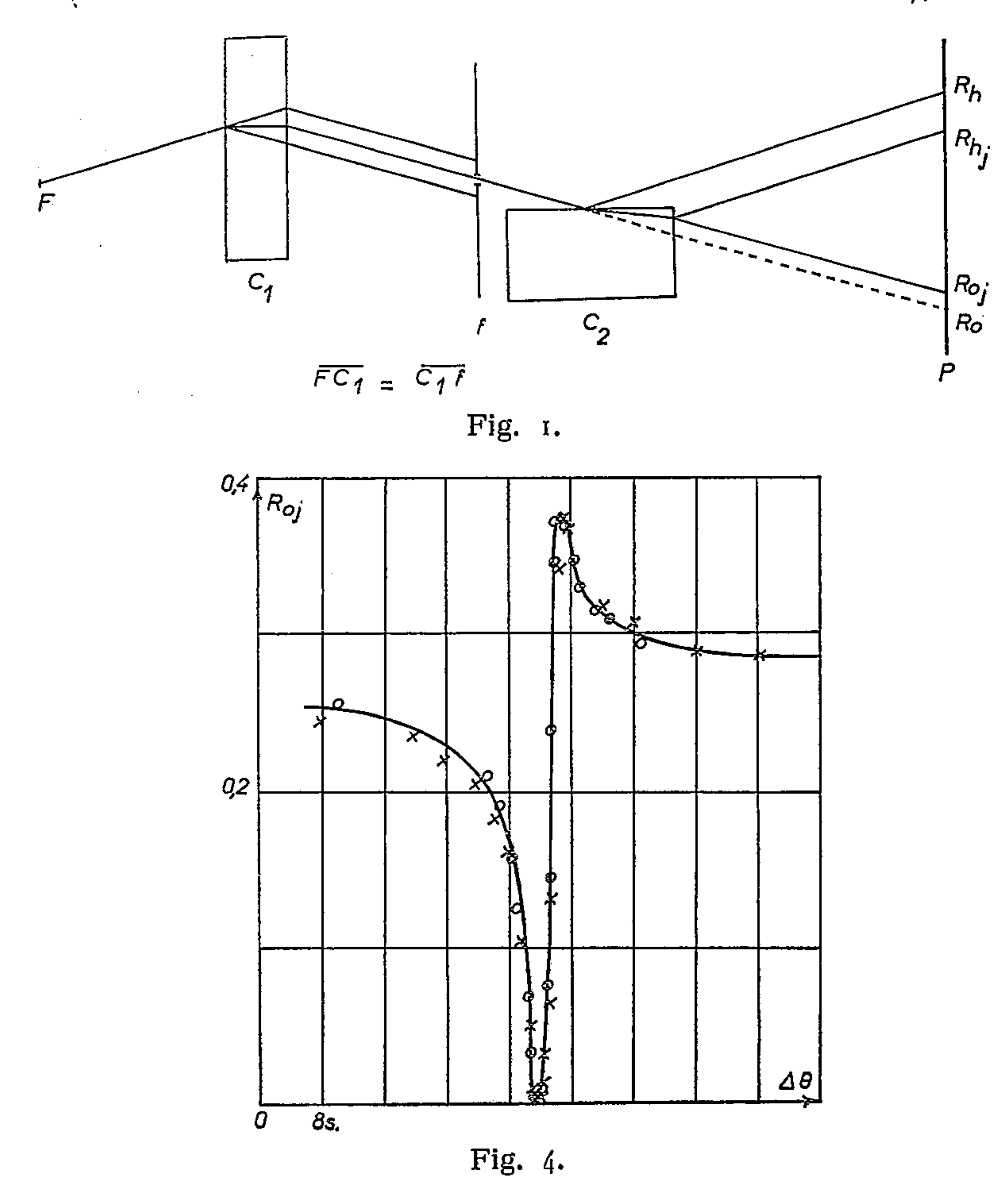


Fig. 1.

Fig. 4.

Les croix et les cercles indiquent les valeurs mesurées en parcourant le domaine de réflexion dans le sens des angles croissants et décroissants, respectivement.

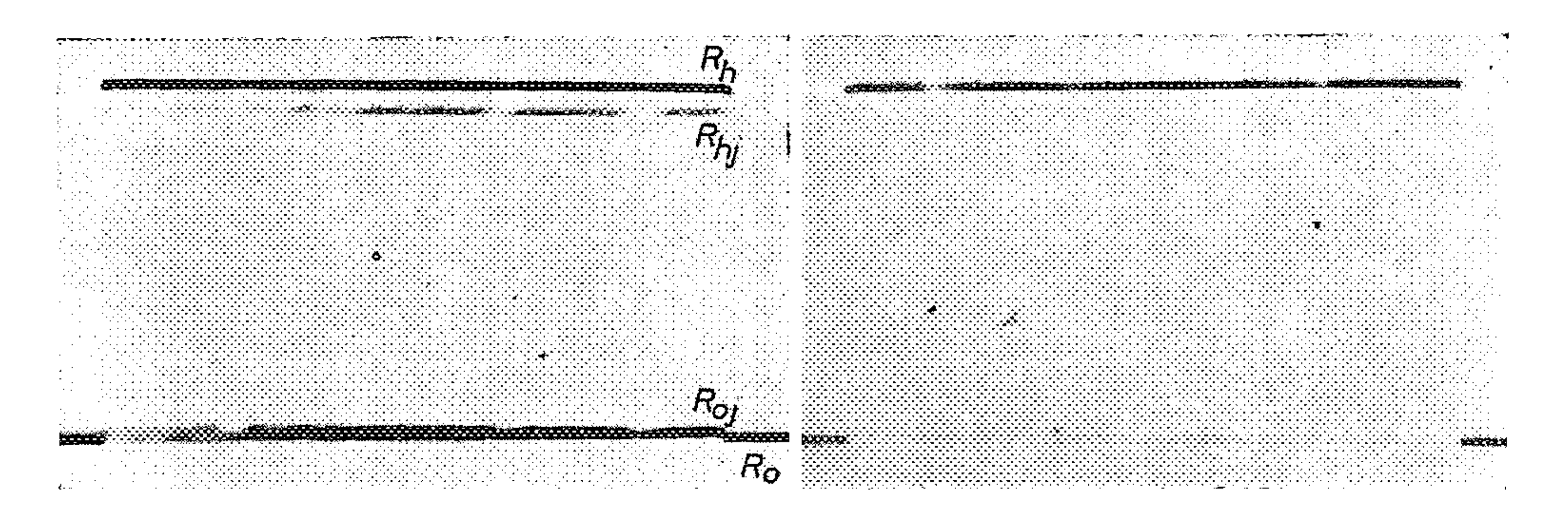


Fig. 2 (G × 8). Fig. 3 (G × 8).

du faisceau réfléchi et les traces des faisceaux R_{0j} et R_{hj} (*fig.* 2). Si l'angle d'incidence est compris dans le domaine de réflexion totale on ne doit

voir que les traces du faisceau direct à l'extérieur du cristal et du faisceau R_h (*fig.* 3). Le rayonnement est MoK α. Une stabilité thermique au 1/25e de degré a été établie de façon à maintenir une stabilité angulaire de 1/10e de seconde pendant les 12 h de pose.

Nous avons enregistré en valeur absolue l'intensité des faisceaux R_{0j}. Elle doit être nulle dans le domaine de réflexion totale. Elle ne l'est pas tout à fait sur la figure 3 par suite d'un léger déréglage. Le coefficient d'absorption doit être anormalement élevé d'un côté et anormalement faible de l'autre côté du domaine de réflexion totale ([6]). C'est bien ce qu'on observe (*fig.* 4).

Nous avons l'intention de calculer théoriquement les intensités des faisceaux R_{hj} et R_{0j} et de les comparer aux valeurs expérimentales.

([1]) M. von Laue, *Röntgenstrahl-Interferenzen*, 1960.
([2]) G. Borrmann, *Naturwissenschaften*, Dtsch., 42, 1955, p. 67.
([3]) A. Authier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2003.
([4]) A. Authier, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 84, 1961, p. 51.
([5]) G. Borrmann, G. Hildebrandt et H. Wagner, *Z. Phys.*, Dtsch., 142, 1955, p. 406.
([6]) H. Wagner, *Z. Phys.*, Dtsch., 146, 1956, p. 127.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mise en évidence du moment quadrupolaire du noyau du fer* 57. Note (*) de MM. **Jean Gastebois** et **Jacques Quidort**, présentée par M. Francis Perrin.

Une expérience analogue à celle de Kistner et Sunyar, effectuée à 25°C, a été faite à très basse température. Le déplacement trouvé, ε', caractérisant l'interaction quadrupolaire du $^{57}Fe^*$ dans Fe_2O_3, est de signe opposé à celui de Kistner et Sunyar, et double. Ceci montre que le gradient de champ est perpendiculaire à l'axe cristallin à 25°C, et lui est parallèle à très basse température (azote liquide).

Les travaux de Kistner et Sunyar [1] ont mis en évidence, à la température de 25°C, l'interaction quadrupolaire du $^{57}Fe^*$ lié dans Fe_2O_3, par le déplacement ε des sous-niveaux de la structure hyperfine du premier niveau excité, à 14,4 keV (*fig.* 1). Ils ont obtenu les résultats suivants :

$$(g'_1 + 2\varepsilon) = 0,372 \text{ cm/s}, \qquad (g'_1 - 2\varepsilon) = 0,323 \text{ cm/s};$$

d'où

$$2g'_1 = 0,695 \text{ cm/s}, \qquad 4\varepsilon = 0,049 \text{ cm/s},$$

soit

$$\varepsilon = (0,012 \pm 0,003) \text{ cm/s}.$$

Mais la formule

$$\varepsilon = \frac{1}{4}|e^2 q Q| \qquad (\textit{voir} \text{ notations de Kistner et Sunyar}),$$

avec

$$q = \frac{1}{e}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)$$

ne permet de calculer Q que si le gradient de champ est parallèle à l'axe cristallin. Or, à 25°C, il lui est perpendiculaire [2], [3]. M. Abragam nous a suggéré de reprendre l'expérience de Sunyar et Kistner, à très basse température, pensant qu'alors le gradient de champ serait parallèle à l'axe cristallin.

S'il en était ainsi, le déplacement quadrupolaire ε' observé serait de sens inverse et double du déplacement ε à 25°C. C'est ce que nous avons voulu montrer.

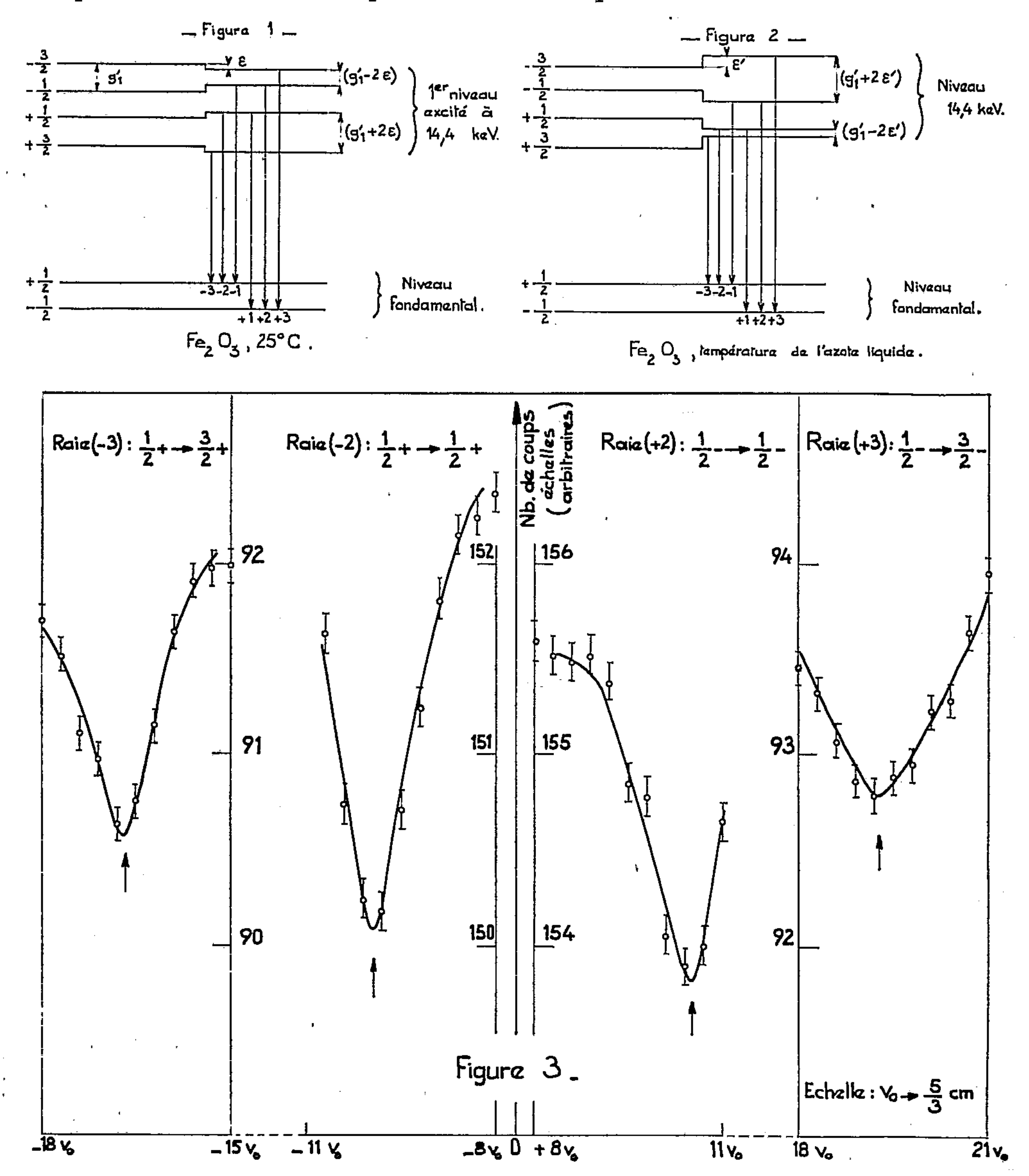
Nous nous sommes servis d'une source analogue à celle de Kistner et Sunyar (^{57}Co déposé sur de l'acier inoxydable, puis diffusé et mis à 900°C en atmosphère d'hydrogène pendant 1 h), et d'un absorbant de Fe_2O_3 naturel, en poudre, contenant donc 2,24 % de ^{57}Fe.

Dans sa position moyenne, la source était à 1,3 cm de l'écran.

La détection des γ de 14,4 keV était faite par un compteur à scintillation à NaI, situé à 2 cm derrière l'écran.

Pour obtenir un déplacement de la raie d'émission par effet Doppler, un mouvement uniforme de va-et-vient était communiqué à la source par l'intermédiaire de l'aiguille d'un enregistreur « Rapidgraph » (possédant

un cadre à noyau de fer doux, mobile sans frottement), auquel étaient appliqués des signaux triangulaires symétriques, de période 0,8 s. Leur amplitude était variable par passage par un potentiomètre 25 positions, avançant automatiquement tous les quatre cycles, soit toutes les 3,2 s. Le nombre de coups était enregistré dans les 200 canaux d'un sélecteur d'amplitude modifié, chaque canal correspondant à une vitesse définie



en grandeur et signe, et chaque changement de canal se produisant par une impulsion extérieure au sélecteur toutes les 0,4 s.

Nous avions ainsi 25 vitesses positives et 25 négatives, de 0 à 10 mm/s.

Le refroidissement était obtenu par conduction thermique. L'écran de Fe_2O_3 était en contact avec un récipient en cuivre contenant de l'azote liquide.

Nous n'avons pas cherché à obtenir le spectre complet des six raies existantes (*fig.* 1 ou 2), et nous nous sommes attachés à préciser la position des quatre raies intéressantes (*fig.* 3).

Nos résultats sont donnés en unités arbitraires de vitesse v_0, unité calculée d'après la valeur de g'_1 (*voir* Kistner et Sunyar)

$$v_0 = (0,045 \pm 0,001)\ \text{cm/s}.$$

Résultats (*fig.* 2) :

N° de la raie.	Raie.	Vitesse relative source-absorbeur.
-3	$\frac{1}{2}+ \rightarrow \frac{3}{2}+$	$-(16,68 \pm 0,06)\,v_0$
-2	$\frac{1}{2}+ \rightarrow \frac{1}{2}+$	$-(9,92 \pm 0,06)\,v_0$
$+2$	$\frac{1}{2}- \rightarrow \frac{1}{2}-$	$+(10,52 \pm 0,06)\,v_0$
$+3$	$\frac{1}{2}- \rightarrow \frac{3}{2}-$	$+(19,26 \pm 0,06)\,v_0$

(les vitesses négatives correspondent à un éloignement relatif de la source et de l'écran).

Le déplacement ε' dû à l'interaction du moment quadrupolaire est bien de sens contraire, et double en valeur relative de celle trouvée par Kistner et Sunyar (*fig.* 2 et 3),

$$\varepsilon' = \frac{1}{4}[1,98 \pm 0,24]\,v_0 \qquad \text{avec} \quad v_0 = (0,045 \pm 0,001)\ \text{cm/s},$$

d'où

$$\varepsilon' = (0,0222 \pm 0,0032)\ \text{cm/s}.$$

(*) Séance du 4 septembre 1961.

(1) *Phys. Rev. Letters*, 4, 1960, p. 412.

(2) T. Riste et A. Wanic, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1961, p. 318.

(3) A. Abragam et F. Boutron, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2404.

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement d'électrodes inattaquables d'oxydoréduction en présence d'oxygène.* Note de M. **Eugène Lewartowicz**, présentée par M. Georges Champetier.

L'écart entre la tension mixte d'une électrode d'oxydoréduction en présence d'oxygène et sa tension d'équilibre est une fonction croissante de la concentration d'oxygène. Grâce à un traitement anodique de la surface du platine, cet écart peut être considérablement amplifié et rendu reproductible. Une application analytique du phénomène est possible.

Dans une solution d'un système oxydoréducteur, $Ox + n\bar{e} \rightleftharpoons Red$, contenant un grand excès d'un électrolyte indifférent, la tension réversible d'une électrode inattaquable s'exprime à l'équilibre par $E_r = E_0 + (RT/n\mathcal{F}) \operatorname{Log} (Ox)/(Red)$. Cette formule, dans laquelle (Ox) et (Red) représentent les concentrations et E_0 une constante caractéristique du système, n'est vérifiée que si seule la réaction d'oxydoréduction se déroule à l'électrode avec une vitesse appréciable. Au contraire, lorsqu'une autre réaction électrochimique, par exemple celle de la réduction d'oxygène, y a lieu simultanément, l'électrode prend une tension mixte, E_m, intermédiaire entre les tensions d'équilibre des deux systèmes électrochimiques en présence.

La sensibilité des électrodes inattaquables à la présence d'oxygène est souvent gênante dans les études cinétiques ([1]), ([2]) et rend alors nécessaire l'emploi d'une atmosphère inerte. Nous avons envisagé, réciproquement, d'exploiter cette sensibilité comme moyen de dosage. La présente Note résume les résultats d'une étude de l'influence de quelques facteurs expérimentaux sur le comportement de ces électrodes en présence de petites quantités d'oxygène dissous.

L'écart important, trouvé dans une étude antérieure ([2]), entre les valeurs du courant d'échange du platine et de l'or dans les solutions oxydoréductrices, nous a amené à comparer les sensibilités de ces deux métaux à l'oxygène. Cette étude à été faite à 25°C dans des solutions de sels ferreux et ferrique. Le rapport (Ox)/(Red) variait de 0,01 à 20, la concentration totale du système entre 5.10^{-4} et 10^{-2} N et l'acide sulfurique normal servait d'électrolyte-support.

Nous avons observé dans tous les cas que la tension mixte du platine en présence d'oxygène, E_m, était sensiblement plus positive que sa tension réversible d'oxydoréduction, E_r. Par ailleurs, l'écart ΔE entre E_m et E_r peut être considérablement augmenté grâce à un traitement d'activation consistant à polariser l'électrode à une tension voisine de 1,4 V pendant une dizaine de minutes et s'effectuant avant les mesures potentiométriques, Ce traitement anodique préalable permet vraisemblablement de former une couche superficielle d'oxyde de platine ou d'oxygène chimisorbé ([2]).

Mais, une telle couche ne pouvant subsister longtemps en présence de substances réductrices, il est indispensable de la régénérer fréquemment à l'aide de courtes polarisations anodiques (par exemple de 1 s toutes les minutes). En choisissant convenablement la tension, la durée et la fréquence des traitements, il est possible de rendre constante et reproductible la sensibilité à l'oxygène d'une électrode de platine.

En revanche, l'or est pratiquement indifférent à l'oxygène et peut donc servir d'excellente électrode de comparaison,

L'ensemble du dispositif expérimental est analogue à celui décrit antérieurement ([2]), ([3]). Il comporte une électrode indicatrice en platine et une électrode de comparaison en or, toutes deux tournant dans l'axe d'une grande contre-électrode. A l'aide de l'élément Pt-Au ainsi formé, on mesure l'écart entre E_m et E_r.

Au début de l'expérience, la solution est soigneusement désaérée par un courant d'argon pur. Une vingtaine de minutes de barbotage intense (15 l/h) suffisent en général, comme en témoigne la différence de potentiel entre le platine et l'or. On procède simultanément à l'activation électrolytique de la surface du platine, puis on branche le dispositif de commutation automatique qui assurera la régénération de la couche active pendant toute la durée de l'expérience. Après chaque traitement, l'électrode se dépolarise et sa tension évolue; on mesure donc en réalité une valeur instantanée. Cette dernière doit être prise toujours au même instant, par exemple juste avant chaque réactivation. Dans la plupart des cas, cette mesure est très proche de la valeur finale de E_m et peut être confondue avec elle.

Ayant substitué au courant d'argon pur celui d'un mélange argon-oxygène (ou azote-oxygène) titré, on observe un rapide accroissement de la différence de potentiel entre le platine et l'or, qui tend vers une nouvelle limite pratiquement atteinte au bout des 20 mn suivantes. Le retour au courant d'argon pur permet de retrouver ensuite la tension initiale de l'élément Pt-Au.

En recommençant l'expérience avec des mélanges gazeux plus ou moins riches en oxygène, on peut tracer une courbe d'étalonnage $\Delta E = f(c_{O_2})$, utilisable pour doser des mélanges à teneur en oxygène inconnue. Il résulte de ces expériences que ΔE, tant qu'il reste inférieur à environ 5 mV, est proportionnel à la concentration d'oxygène dans le gaz inerte. En dehors de ce domaine, dont l'étendue varie d'ailleurs avec la composition de la solution oxydoréductrice, ΔE cesse d'être proportionnel à c_{O_2} tout en continuant à être une fonction croissante de celle-ci.

A concentration d'oxygène constante, ΔE dépend de nombreux facteurs tels que la nature du métal, l'activité de sa couche superficielle, la composition de la solution, la température et la vitesse de rotation des électrodes. La stabilité de ces deux derniers facteurs étant assurée facilement (thermostat, moteur synchrone), l'activité de l'électrode indicatrice étant par ailleurs maintenue constante grâce à la régénération périodique de sa couche superficielle, il suffit, pour obtenir une bonne reproductibilité des

résultats, de vérifier si la composition de la solution n'a pas changé au cours de l'expérience. En effet, à chaque traitement anodique, l'électrode indicatrice est portée à un potentiel dépassant légèrement le seuil du dégagement d'oxygène. L'oxydation a lieu donc à l'électrode indicatrice avec un rendement un peu inférieur à celui de la réduction à la contre-électrode qui, lui, est égal à 100 %. Il en résulte, pour l'ensemble de la cellule, une légère réduction de l'oxydant Ox. Fort heureusement, cette réduction est compensée en partie, et parfois même entièrement, par une lente oxydation chimique du réducteur Red par l'oxygène présent.

La variation de composition d'une solution est d'autant plus rapide que la solution est diluée et le rapport (Ox)/(Red) différent de l'unité. Les solutions les plus concentrées et contenant des quantités égales d'oxydant et de réducteur sont donc les plus stables, mais elles ne donnent que peu de sensibilité à l'oxygène. Par exemple, dans une solution où $(Fe^{+3}) = (Fe^{+2}) = 5.10^{-3}$ N, la pente initiale de la courbe $\Delta E = f(c_{O_2})$ est de 0,1 $\mu V/10^{-6}$; cette solution ne convient donc qu'aux dosages de mélanges relativement riches en oxygène. En revanche, dans une solution où $(Fe^{+2}) = 5.10^{-4}$ N et $(Fe^{+3}) = 5.10^{-6}$ N, la pente initiale est de 50 $\mu V/10^{-6}$, ce qui permet de doser aisément des mélanges ne contenant que quelques dizaines de parties par million d'oxygène. La limite d'application de cette méthode peut être située actuellement aux environs d'une partie d'oxygène par million. Elle est déterminée non seulement par l'instabilité des solutions permettant d'atteindre une telle sensibilité, mais surtout par la lenteur de la dépolarisation des électrodes dans ces solutions.

Le mélange gazeux employé doit être exempt d'impuretés oxydantes ou réductrices. En particulier, il ne doit pas contenir d'hydrogène. En effet, la tension mixte du platine est fortement influencée par ce gaz, l'écart ΔE par rapport à la tension réversible d'oxydoréduction étant alors de signe contraire à celui obtenu en présence d'oxygène et dépassant en valeur absolue le double de ce dernier.

(1) E. Lewartowicz, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 564.

(2) E. Lewartowicz, *Electrochimica Acta*, 3, 1960, p. 28.

(3) E. Lewartowicz, *C. R. 9e Réunion du C. I. T. C. E.*, Butterworths Sc. Publ., Londres, 1959, p. 267.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des phénoxazines substituées en* 2 *et* 8. Note de MM. **René Hazard, Jean Cheymol, Pierre Chabrier, Alés Sekera** et **Jacques De Antoni**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent la diéthyl-2.8 phénoxazine; son oxydation par le permanganate de potassium en milieu pyridinique conduit à la diacétyl-2.8 phénoxazine identique au composé obtenu par diacétylation directe de la phénoxazine. Ils étudient quelques propriétés de la diacétyl-2.8 phénoxazine : réduction en dialcools, oxydation en diacide.

Dans les Notes précédentes [1], [2], nous avons proposé un processus réactionnel suivant lequel un *o*-aminophénol alcoylé, chauffé vers 230° sans milieu intermédiaire en présence d'un donneur de protons, donnait une phénoxazine symétrique et nous avons décrit la diméthyl-2.8 phénoxazine (I) obtenue à partir du méthyl-4 amino-2 phénol. Nous avons également montré que l'oxydation permanganique, sous courant de gaz carbonique, du composé (I) en solution dans un mélange de pyridine et d'eau conduit à la dicarboxy-2.8 phénoxazine (II)

H_3C — H N — CH_3 — O (I)

HOOC — H N — COOH — O (II)

Dans cette Note nous décrirons la diéthyl-2.8 phénoxazine et indiquerons quelques-unes de ses propriétés.

*Diéthyl-*2.8 *phénoxazine.* — L'éthyl-4 amino-2 phénol, chauffé vers 230° avec son chlorhydrate, conduit à la diéthyl-2.8 phénoxazine (III) extraite de la masse réactionnelle par l'éther de pétrole (Rdt 35 %) (F 126°). Elle se présente sous forme de petites lamelles blanches, peu solubles dans les alcools, solubles à chaud, mais peu à froid dans l'éther de pétrole et le cyclohexane.

*Diacétyl-*2.8 *phénoxazine.* — La diéthyl-2.8 phénoxazine (III), préalablement N-acétylée par l'anhydride acétique, dissoute dans un mélange de pyridine et d'eau, est traitée par le permanganate de potassium vers 65° sous courant de gaz carbonique comme accepteur de potasse. Par refroidissement de la solution la triacétyl-2.8.10 phénoxazine (IV) précipite; on la purifie par recristallisation dans l'alcool à 95° (Rdt 68 %) (F 167°).

Ce dérivé triacétylé (IV) est aisément N-désacétylé par hydrolyse acide ou alcaline; on obtient, après recristallisation dans un mélange de diméthylformamide et d'acétone (1-4), la diacétyl-2.8 phénoxazine (V) (Rdt 92 %) (F 258-260°), fines aiguilles jaunes peu solubles dans les alcools, l'acétone,

solubles dans le diméthylformamide. (V) donne avec la semicarbazide une disemicarbazone fondant vers 355°.

(III) (IV)

(V) (VI)

Cette même diacétyl-2.8 phénoxazine (V) peut s'obtenir par acétylation directe de la phénoxazine en opérant de la façon suivante :

« La phénoxazine, préalablement N-acétylée, est traitée en milieu sulfocarbonique au reflux pendant 15 h par un excès de chlorure d'aluminium (5 fois la quantité théorique) et de chlorure d'acétyle (2 fois la quantité théorique). Le complexe, décomposé par l'eau à 0°, donne un mélange de phénoxazines acétylées dont on sépare, après N-désacétylation par hydrolyse et purification, la diacétyl-2.8 phénoxazine (V) (Rdt 48 %). »

La comparaison des diacétyl-2.8 phénoxazines obtenues par acétylation de la phénoxazine ou par oxydation de la diéthyl-2.8 phénoxazine montre que leurs points de fusion pris séparément ou en mélange sont identiques (258-260°). Il en est de même pour leur dérivé N-acétylé (IV) (F 167°). De plus, les spectres infrarouges de ces derniers composés (IV) sont superposables.

*Réduction de la diacétyl-*2.8 *phénoxazine* (V). — La diacétyl-2.8 phénoxazine (V), traitée dans le tétrahydrofuran par une solution aqueuse alcaline de borohydrure de potassium, donne après 6 h d'agitation à 20° et évaporation du solvant, un composé fondant à 142° (Rdt 92 %); son analyse centésimale montre qu'il s'agit d'une di(hydroxy-1 éthyl)-2.8 phénoxazine (VI).

La réduction fait apparaître deux carbones asymétriques pouvant conduire à quatre stéréoisomères correspondant à deux racémiques. Le point de fusion (142°) est celui du mélange de ces dialcools, d'où sa valeur inférieure à celle du point de fusion de la diacétyl-2.8 phénoxazine (V).

*Oxydation de la triacétyl-*2.8.10 *phénoxazine* (IV). — La triacétyl-2.8.10 phénoxazine (IV), oxydée par l'iode en milieu pyridinique anhydre, suivant la technique de King ([3]) de dégradation des méthylcétones, conduit à un diiodure de pyridinium (VII) qu'on précipite par l'éther après 24 h de réaction à 20°.

(VII)

L'hydrolyse de ce diiodure (VII) donne une dicarboxyphénoxazine identifiée à la dicarboxy-2.8 phénoxazine (II) par comparaison du point de fusion de leurs diesters éthyliques (233°) et des spectres infrarouges de ces mêmes dérivés.

La structure de la dicarboxy-2.8 phénoxazine (II) ayant été établie (2), celles de la diéthylphénoxazine (III) et de ses dérivés se trouvent ainsi fixées.

(1) J. De Antoni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3274.

(2) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier, A. Sekera et J. De Antoni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4166.

(3) King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 894.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Importance de la kaolinite dans les produits d'altération de différents types de roches du Massif Armoricain.* Note (*) de M[lle] **Janine Choux**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude des produits d'altération de roches sédimentaires très diverses met en évidence, dans presque tous les cas, la prédominance de kaolinite. Les minéraux argileux formés à partir des roches endogènes sont plus variés.

Pour aborder le problème de l'origine des minéraux argileux des sédiments tertiaires et quaternaires du massif armoricain et essayer de déterminer dans quelle mesure ces minéraux sont d'origine détritique ou, au contraire, doivent être considérés comme le résultat de synthèse dans les bassins sédimentaires, j'ai étudié la constitution des formations résiduelles provenant de différents types de roches paléozoïques du massif armoricain. Un exposé détaillé des analyses fera l'objet d'une publication plus étendue; il paraît cependant intéressant de souligner l'importance des phénomènes d'altération qui aboutissent très généralement à la production de kaolinite quelle que soit la roche mère. A côté de ce minéral, les autres produits résiduels sont quantitativement accessoires.

Les faciès schisteux et gréseux étant les plus fréquents parmi les roches primaires, j'ai examiné plusieurs types de schistes d'âges différents et deux exemples de grès feldspathiques. Les nombreux sondages effectués à Rennes ou dans ses environs ont montré que les schistes briovériens sont transformés sur une assez grande épaisseur (20 m) en une argile kaolinique blanche, quelquefois grise, et dans ce cas, elle est parfois riche en pyrite; la couleur rouge de certains niveaux est due à la présence de gœthite.

Les mêmes niveaux argileux se sont formés à partir d'un quartzite briovérien feldspathique (Plancoet, Côtes-du-Nord), d'un grès feldspathique silurien (cap de la Chèvre), de schistes dévoniens (Taulé, Nord de Morlaix, Finistère) et de pélites carbonifères (Laval, Mayenne). Cependant, à Laval, un échantillon visiblement moins altéré (schistosité encore apparente) n'a donné que de l'illite associée à la chlorite.

Parmi les roches endogènes, j'ai étudié le granite du massif de Bécherel (type moyen des granites du Nord du massif armoricain, riche en orthose, oligoclase et mica noir) et deux exemples de dolérite dont les filons sont très fréquents aussi bien à travers les roches sédimentaires que dans les granites de Bretagne (Beaufort en Plerguer, Côtes-du-Nord; Bécherel, Ille-et-Vilaine). A Bécherel, et ceci se retrouve dans tous les affleurements dont la partie supérieure n'est pas érodée, le granite est transformé en une arène dans laquelle les cristaux de feldspath sont blanchis et fendillés; localement cette arène peut être rubéfiée. La décomposition des feldspaths n'est qu'amorcée et la fraction argileuse extraite par lavage et sédimentation fractionnée est faible. La transformation des feldspaths dans un

même massif peut être très inégale. Dans la carrière de Bécherel notamment, certains échantillons d'arène très blanche ont donné de l'illite mélangée à une petite quantité de kaolinite, alors que d'autres arènes colorées par les oxydes de fer renferment de l'illite et de la vermiculite. Les dolérites sont toujours altérées en une montmorillonite bien cristallisée associée à la kaolinite.

L'altération des micaschistes étudiés a abouti à la formation de kaolinite (Saint-Gilles-du-Méné), ou bien à de l'illite associée à des traces de kaolinite (Savenay, Loire-Atlantique), ou encore à un mélange de chlorite et illite (La Bernerie, Loire-Atlantique). Ces trois exemples peuvent sans doute être regardés comme correspondant à deux degrés d'altération, extrême dans le premier cas, faible dans les deux autres.

En résumé, l'altération des terrains paléozoïques a été suffisante pour aboutir à la formation de kaolinite quel que soit le type de roche envisagée. La fréquence des chlorites, soit en faible quantité associées à la kaolinite, soit plus abondantes et seules, pose la question de leur origine dans l'évolution des roches. Dans certains cas, elles semblent s'être conservées sans modification à partir de la roche mère : cette observation a pu être faite sur les grès calcareux briovériens du Sud de Rennes. Il reste à préciser, en reprenant l'étude des roches saines, si elles peuvent également représenter un stade dans les processus d'altération.

La kaolinisation est liée aux conditions climatiques tropicales qui ont régné dans l'Ouest de la France au moins dès la fin du Secondaire et pendant une partie du Tertiaire, comme l'attestent les restes de la végétation reconnus à l'état d'empreintes ou de sporomorphes.

Il est intéressant de signaler que la désintégration des silicates ne semble pas avoir été complète puisque, jusqu'à présent, on n'a pas observé de gibbsite dans les formations résiduelles tandis que les latérites ferrugineuses sont fréquemment conservées au-dessus d'argiles kaoliniques (Chartres-de-Bretagne, au Sud de Rennes). Cette évolution incomplète peut avoir été déterminée par les conditions climatiques et paléogéographiques, mais il faut aussi tenir compte du fait que les observations précédentes n'ont pu porter que sur la partie de la zone altérée respectée par l'érosion.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CYTOLOGIE. — *Examen au microscope électronique de fractions particulaires, isolées à partir de levures cultivées en anaérobiose ou en aérobiose.* Note de M. **François Zajdela**, Mmes **Thérèse Heyman-Blanchet** et **Paulette Chaix**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

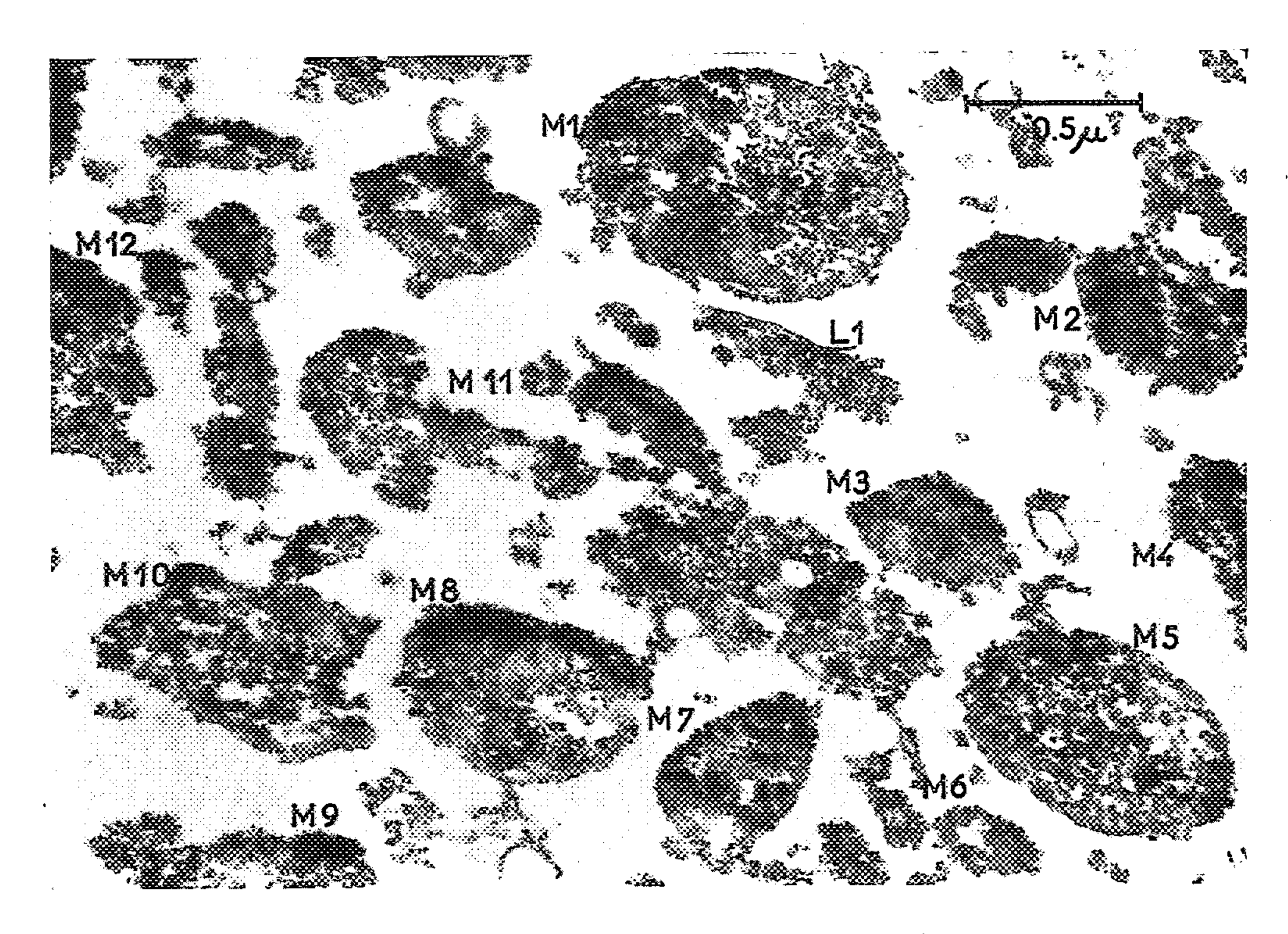
Des particules de type mitochondrial sont mises en évidence dans une fraction de cellules de levure récoltées en phase exponentielle de croissance anaérobie; elles sont comparées aux constituants de la fraction homologue aérobie.

Une série d'études spectrographiques ont montré que la levure (*Saccharomyces cerevisiæ*, Yeast Foam) cultivée en anaérobiose est dépourvue du système cytochromique de la chaîne respiratoire mais contient différents pigments hématiniques ([3]) en proportions variables suivant la phase de croissance ([1]), ([7]). Cherchant à connaître la localisation intracellulaire des pigments de levures cultivées en anaérobiose ou en aérobiose, nous avons mis au point, en nous inspirant de différents procédés ([2]), ([9]), ([15]), une technique ([8]) de fractionnement de cellules de levure, récoltées au cours de leur phase exponentielle de croissance. Pour vérifier l'état de conservation et l'homogénéité des préparations obtenues, nous avons effectué des examens au microscope électronique de la fraction sédimentant à 4 000 g pendant 30 mn, de levures cultivées, soit en aérobiose (fraction A_1), soit en anaérobiose (fraction N_1). Cet examen était particulièrement intéressant à faire dans le cas de grosses particules de levures cultivées en anaérobiose dont nous ignorions la nature exacte étant donné qu'aucune analyse morphologique de cette cellule n'a été faite jusqu'à présent à l'échelle du microscope électronique.

Techniques. — Les fractions A_1 et N_1 sont préparées d'après le procédé précédemment décrit ([8]). Les culots de centrifugation sont fixés directement dans le fixateur de Palade ([11]) et inclus dans le mélange de métacrylate de butyle et de méthyle 8/2. Les examens de coupes ultrafines ont été effectués au microscope « Siemens, Elmiskop I » après coloration à l'acétate d'uranyle ([13]). Les observations suivantes ont été faites à partir des clichés obtenus.

La fraction A_1 (*fig.* 1 et 2) est constituée pour une large part de mitochondries (M) dont la double membrane limitante est bien visible par endroits. Elles ont une forme oblongue et sont de tailles très différentes. Leur structure interne très dense apparaît comme contractée. Les mitochondries de foie de rat, isolées dans le même type de milieu de suspension, présentent d'ailleurs un aspect tout à fait comparable ([9]). C'est probablement cet état de contraction dû à l'hypertonicité du milieu d'isolement qui permet de conserver les mitochondries sans perte notable de cytochrome *c*. Des mitochondries typiques ont déjà été mises en évidence dans les cellules de levures entières aérobies sur des coupes examinées au microscope électronique ([14]).

PLANCHE I.



Levures cultivées en aérobiose, fraction A_1.

Fig. 1. : M_1-M_{12}, mitochondries. La mitochondrie M_{11} est brisée.

L_1 débris d'une granulation de type non mitochondrial contenant des grains uranophiles.

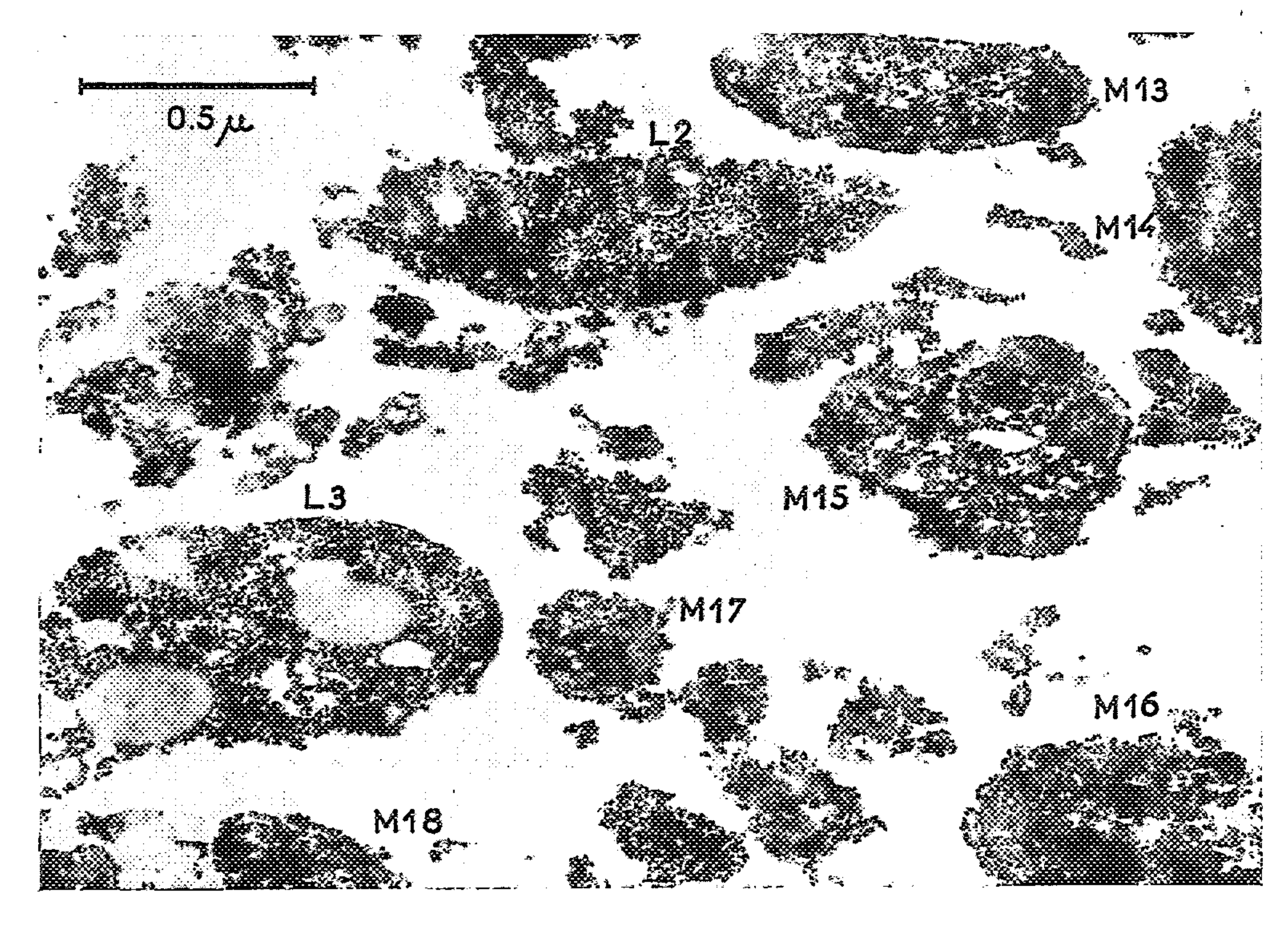


Fig. 2 : M_{13}-M_{18}, mitochondries; L_2-L_3, granulations non mitochondriales contenant des grains uranophiles.

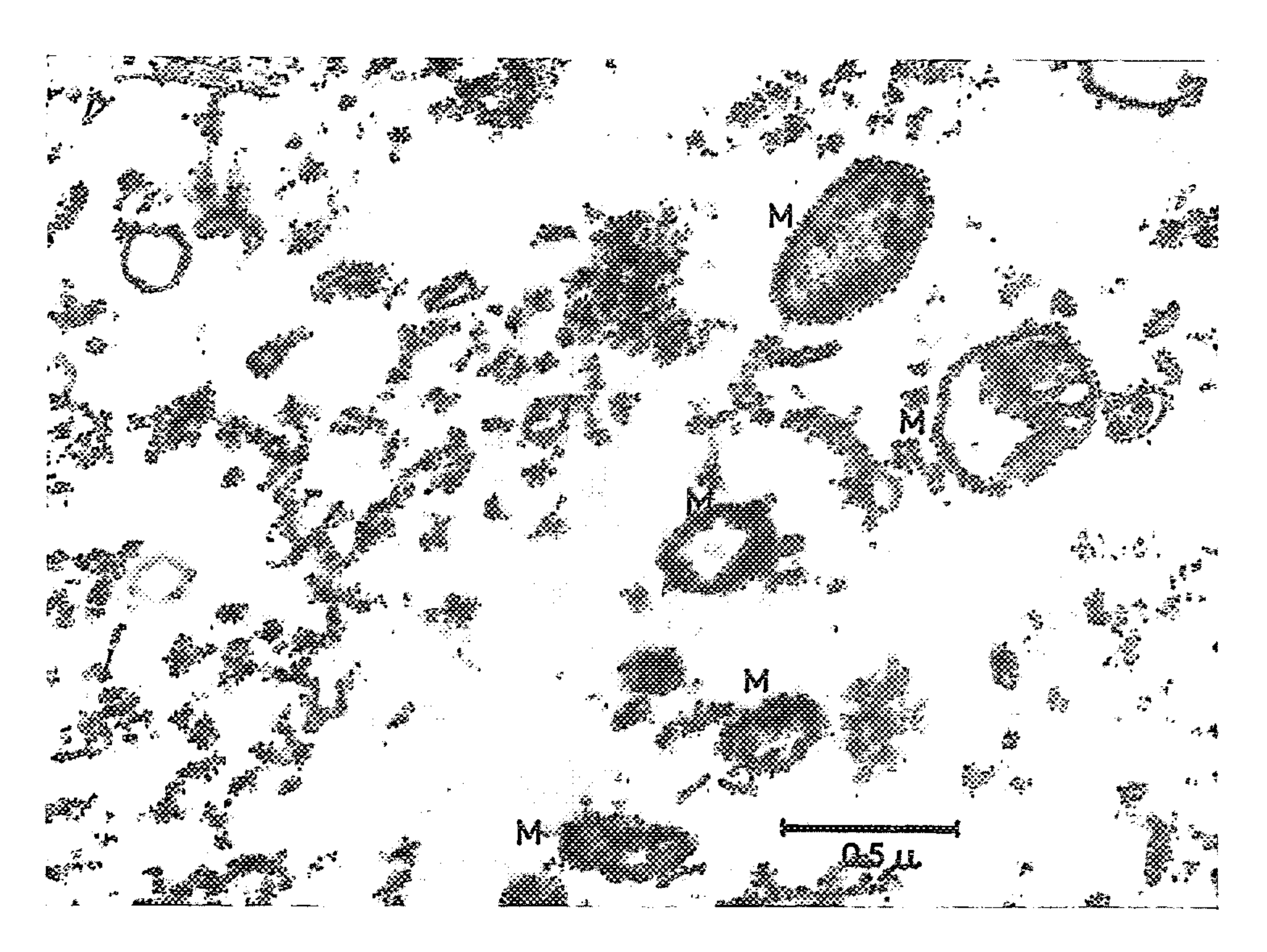


Fig. 3.

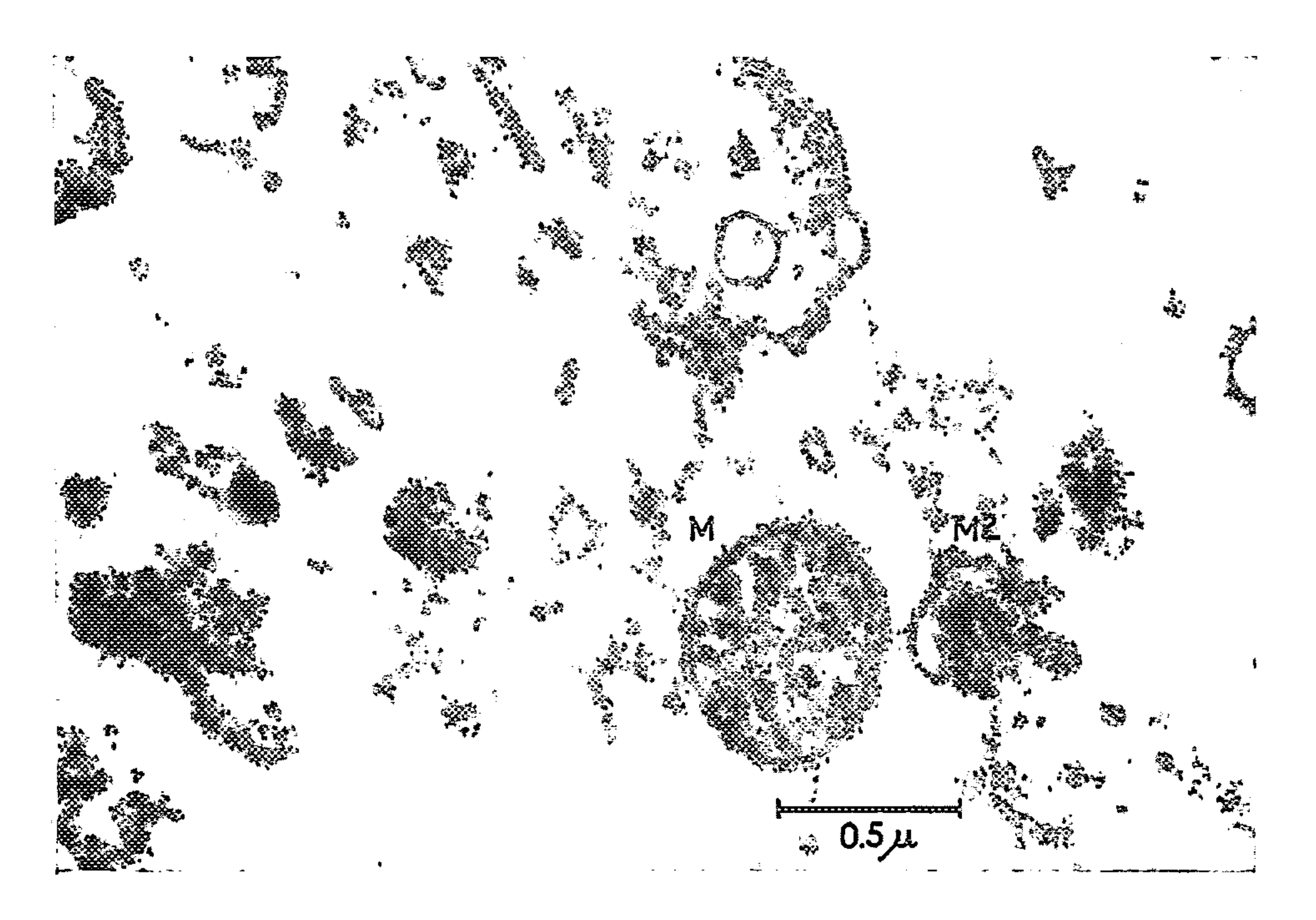


Fig. 4.

Levures cultivées en anaérobiose, fraction N_1.
Fig. 3 et 4 : M, particules de type mitochondrial;
M 2, particule de type mitochondrial en voie de formation ?

Un deuxième type de granulations (L) de la taille de grosses mitochondries est présent dans le culot A_1. Sans imprégnation à l'acétate d'uranyle, ces formations peuvent facilement être confondues avec les mitochondries. Elles possèdent une membrane limitante et sont remplies de grains de taille uniforme, très uranophiles. Ces particules sont peut-être à assimiler aux granulations basophiles des levures, connues depuis longtemps par les cytologistes ([5]), ou aux « lysosomes » des cellules animales dont la présence a été signalée récemment dans certaines cellules végétales ([4]). Ces granulations semblent très fragiles; le fait qu'au moins une partie d'entre elles résiste à la destruction laisse penser que la méthode d'isolement employée est assez conservatrice. L'existence de telles particules n'apparaît pas clairement dans les micrographies électroniques d'homogénats de levures publiées précédemment ([6]), ([12]).

Outre les deux types de granulations, le culot A_1 contient encore des morceaux de mitochondries et des petits débris cytoplasmiques où l'on décèle des éléments membraneux et ribosomiques du reticulum endoplasmique.

L'interprétation des éléments constitutifs de la fraction N_1 (*fig.* 3 et 4), toujours notablement moins abondante que la fraction A_1, est beaucoup moins aisée. Les formations M, de tailles très différentes entourées d'une double membrane, qu'on peut observer sur les figures 3 et 4, peuvent être considérées comme des mitochondries plus ou moins complètes. Leur taille est toujours inférieure à celle des mitochondries aérobies. Leur structure interne est variable et donne l'impression de formations en voie d'élaboration. Ces particules se distinguent en outre des mitochondries aérobies en ce qu'elles restent intimement liées aux éléments endoplasmiques comme si leur formation se faisait aux dépens de ces éléments. Pour mieux préciser la nature exacte de ces granulations, il serait nécessaire d'effectuer une étude sur coupes de cellules entières, récoltées en phase exponentielle de croissance anaérobie. Ce type de recherches semble particulièrement propre à apporter des indications nouvelles sur l'origine et le mode de renouvellement des mitochondries, problème non résolu jusqu'à présent ([10]).

Les débris cytoplasmiques de petite taille sont très abondants dans le culot N_1. Ils présentent le même aspect que des microsomes, c'est-à-dire qu'ils sont composés de vésicules plus ou moins grandes et plus ou moins allongées, entourées de ribosomes.

Le rôle de ces « mitochondries anaérobies » reste à préciser. Rien ne permet jusqu'ici d'affirmer que des substances hématiniques, éventuellement précurseurs de cytochromes de la chaîne respiratoire y seraient préférentiellement localisées car, d'après nos études spectrographiques à basse température, les pigments hématiniques de la levure cultivée en anaérobiose se répartissent dans toutes les fractions de l'homogénat ([1]), ([8]). De plus il est difficile de dire pour le moment si la très faible aptitude à

fixer l'oxygène moléculaire ($Q_{O_2} = 3,5$ µl O_2/mg poids sec/h extrapolé au temps zéro de l'introduction de l'oxygène dans nos essais manométriques) de la levure cultivée en anaérobiose dépend d'un système localisé ou non dans ces « mitochondries anaérobies ».

(1) P. Chaix, dans *Proc. Haematin Enzymes Symposium*, Canberra, 1959, Pergamon Press, London (sous presse).
(2) A. A. Eddy et D. H. Williamson, *Nature*, 179, 1957, p. 1252.
(3) B. Ephrussi et P. Slonimski, *Biochim. Biophys. Acta*, 6, 1950, p. 256.
(4) L. Geneves, A. Lance et R. Buvat, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2080.
(5) A. Guillermond, G. Mangenot et L. Plantefol, *Traité de Cytologie végétale*, Le François, Paris, 1933.
(6) C. R. Hebb, J. D. Montgomery et J. Slebodnik, *Exp. Cell. Research*, 14, 1958, p. 495.
(7) T. Heyman-Blanchet et P. Chaix, *Biochim. Biophys. Acta*, 35, 1959, p. 85.
(8) T. Heyman-Blanchet, F. Zajdela et P. Chaix, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 569.
(9) A. B. Novikoff, *Symposia Soc. Exp. Biol.*, 10, 1957, p. 92.
(10) A. B. Novikoff dans *The Cell*, J. Brachet et A. E. Mirsky, New-York, vol. II, 1961, p. 299.
(11) G. E. Palade, *J. Exp. Med.*, 95, 1952, p. 285.
(12) E. Vanderwinkel, R. H. De Deken et J. N. Wiame, *Exp. Cell Research*, 15, 1958, p. 418.
(13) M. L. Watson, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 475.
(14) Y. Yotsuyanagi, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 274.
(15) F. Zajdela et G. A. Morin, *Rev. hématol.*, 7, 1952, p. 628.

(Institut du Radium et Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, Paris.)

HÉMATOLOGIE. — *Différence de charge électrique de surface entre érythrocytes jeunes et âgés.* Note de MM. **David Danon** et **Yéhuda Marikovsky**, présentée par M. Léon Binet.

Des érythrocytes humains normaux ont été séparés en jeunes et âgés, par centrifugation d'une suspension contenant 30 % de sérum-albumine (1). La mobilité électrophorétique des érythrocytes ainsi séparés a été déterminée par micro-électrophorèse. Une diminution de la mobilité des cellules âgées a été observée.

L'emploi de la microscopie électronique dans l'étude de l'ultrastructure des membranes des érythrocytes préparés par hémolyse graduelle (2) et préalablement séparés suivant leur poids spécifique (1) a récemment conduit à la découverte d'une différence entre l'ultrastructure des membranes des globules jeunes et celle des globules âgées (3). D'autre part, Stephens a noté une mobilité accrue des réticulocytes en milieu de faible concentration ionique (4). L'ensemble de ces faits nous a conduits à entreprendre le présent travail.

Nous nous sommes proposé de comparer la mobilité électrophorétique des érythrocytes humains jeunes et âgés, séparés suivant leur poids spécifique (1).

Après séparation, les érythrocytes ont été lavés quatre fois avec une solution de chlorure de sodium 0,15 N tamponnée à pH 7,3 par le tampon de Michaëlis. Les érythrocytes lavés ont été suspendus dans la même solution afin d'obtenir 2.10^7 cellules/ml.

Les mesures de la mobilité électrophorétique ont été effectuées sous le microscope d'après Abramson et ses collaborateurs (5) avec un appareil du type Northrop-Kunitz, équipé d'électrodes réversibles en cuivre, dans une solution saturée de sulfate de cuivre.

Donneur n°	Érythrocytes jeunes (couche supérieure).	Érythrocytes vieux (couche inférieure).
1	1,34	0,94
2	1,47	0,97
3	1,42	1,12
4	1,51	1,16
5	1,29	1,06
6	1,42	1,10
7	1,47	1,18
8	1,47	1,04
9	1,47	1,04
10	1,26	1,14
Moyenne	1,412	1,075

La puissance du champ électrique dans la cellule électrophorétique a été calculée à partir du courant appliqué, la résistance spécifique de la

solution et la surface de section de la cellule. Dans chaque échantillon de sang, la mobilité électrophorétique des cellules jeunes (couches supérieure) et des vieilles cellules (couche inférieure) a été mesurée.

La mobilité de 30 cellules a été mesurée dans chaque direction et la moyenne calculée. Les résultats sont exprimés en microsecondes par volt et par centimètre. Le tableau précédent représente les résultats obtenus à partir du sang de dix donneurs normaux.

On peut voir que pour chaque échantillon de sang, la mobilité des cellules jeunes est plus élevée. Cette différence est aussi apparente dans la moyenne des mobilités. Si nous estimons la proportion de cellules âgées à 20 % (6), (7), nous trouverons pour la population mixte, la valeur de $1,412 \times 4 + 1,075/5 = 1,344$ μs/v/cm. Or, les valeurs que nous obtenons pour des érythrocytes lavés non soumis à des centrifugations en présence de sérum-albumine sont, dans les mêmes conditions de $1,29 \pm 0.06$ μs/v/cm. L'effet détériorant du sérum-albumine ajouté a été déjà signalé (8), (9). Il est donc probable que la technique de séparation des érythrocytes a exagéré les différences de charge de surface entre les deux catégories d'érythrocytes. D'autre part, la différence de charge observée est certainement atténuée par le fait que la séparation n'est pas parfaite et que chaque fraction est contaminée par des cellules de l'autre.

(1) T. A. J. PRANKERD, *J. Physiol.*, 143, 1958, p. 325-331.
(2) D. DANON, A. NEVO et Y. MARIKOVSKY, *Bull. Res. Council of Israël*, 6 E, 1956, p. 36-39.
(3) D. DANON et Y. MARIKOVSKY, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 12-18.
(4) J. G. STEPHENS, *J. Physiol.*, 99, 1940, p. 30-48.
(5) H. A. ABRAMSON, L. S. MOYER et M. H. GORIN, *Electrophoresis of Proteins*, Reinhold, New York, 1942.
(6) D. DANON et Y. MARIKOVSKY, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 12-18.
(7) D. SHEMIN et D. RITTENBERG, *J. Biol. Chem.*, 166, 1946, p. 627-636.
(8) A. ALLISON et G. BURN, *Brit. J. Haemat.*, 1, 1955, p. 291-303.
(9) D. DANON et Y. MARIKOVSKY, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 12-18.

(Département des Polymères, Institut Weitmann, Rehovoth, Israël.)

BIOLOGIE. — *Liaison entre le vieillissement, la température et la sensibilité au gaz carbonique chez la Bruche du haricot,* Acanthoscelides obsoletus *Say.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Legay** et **Roger Perrayon**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'un de nous ([1]) avait signalé l'influence probable de l'âge de la Bruche du haricot sur sa sensibilité au gaz carbonique. Une étude systématique a été effectuée pour tenter de préciser les relations entre les deux phénomènes.

Les expériences ont été réalisées à deux températures différentes, 22 et 27°C, c'est-à-dire que les animaux utilisés étaient élevés à ces températures, que la période de contact avec le CO_2, de même que le temps de réveil, s'écoulaient à ces mêmes températures. Seul le remplissage par le gaz des petites bouteilles contenant chacune dix Bruches était effectué rapidement à la température du laboratoire.

Nous avons considéré comme sensibles non seulement les Bruches qui ne se réveillaient pas après le traitement au CO_2 pur, mais aussi celles qui restaient plus ou moins paralysées, et pour lesquelles nous avons vérifié qu'elles mouraient à brève échéance. Le temps de traitement a toujours été de 1 h, le temps de réveil d'au moins 3 h.

Une étude préalable du vieillissement avait montré, d'autre part, que les Bruches pouvaient vivre jusqu'à 42 jours (avec 50 % de mortalité à 23 jours) à 22°C, et jusqu'à 29 jours (avec 50 % de mortalité à 13 jours) à 27°C. Les tests au CO_2 se sont étalés sur une période de 30 jours à 22° et de 17 jours à 27°C. Au total, la sensibilité de 42 000 animaux fut ainsi examinée.

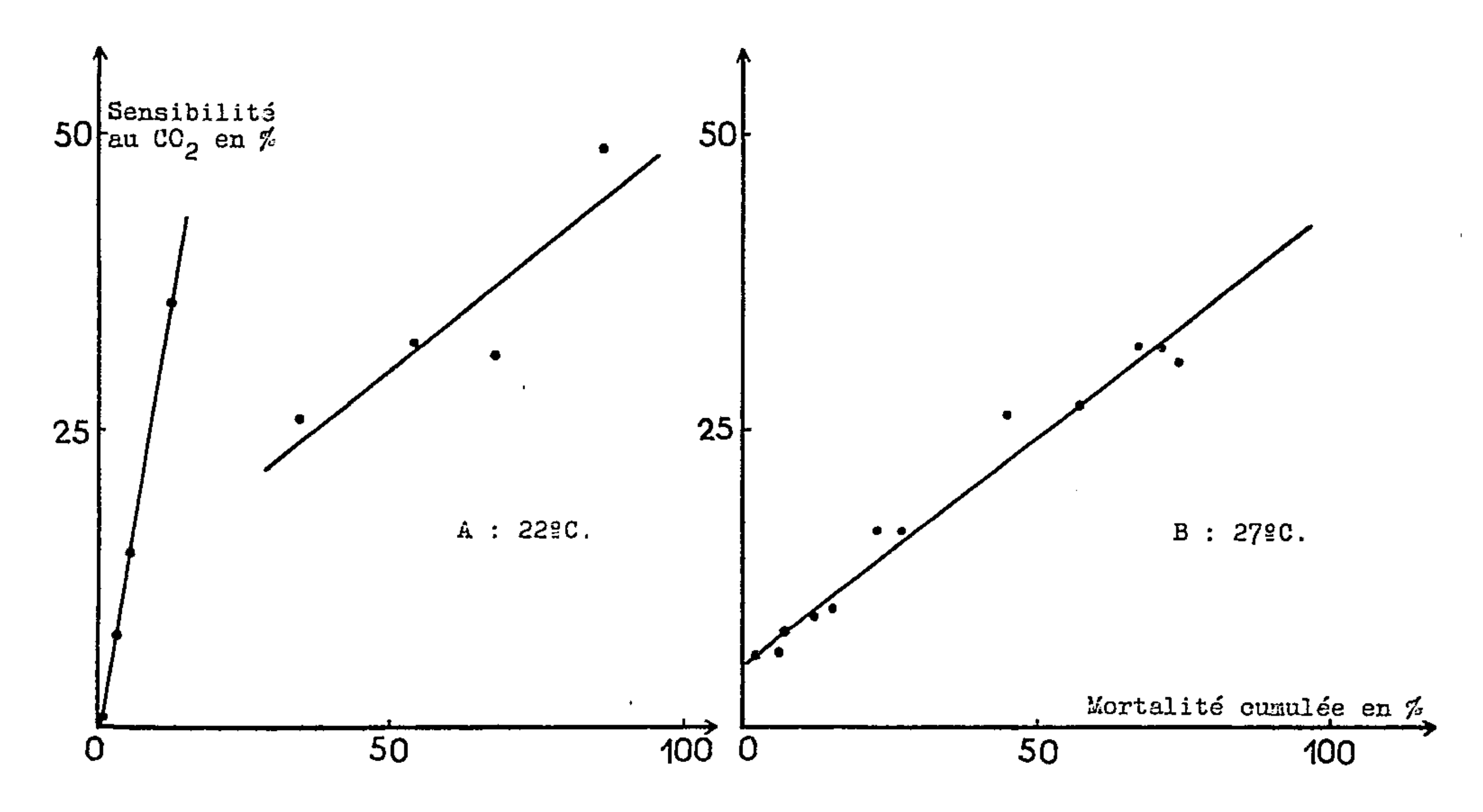
Les résultats peuvent être résumés par les deux graphiques A (22°) et B (27°) de la figure 1. Ils représentent la sensibilité en fonction du vieillissement. La sensibilité est exprimée normalement en pour-cent de sensibles par rapport au nombre total d'animaux étudiés. Le vieillissement est exprimé par la probabilité que l'animal avait de mourir avant la date de l'expérience, l'emploi de la mortalité cumulée *comme mesure* du vieillissement n'est qu'un procédé parmi d'autres et ne met nullement en cause la signification biologique qu'on peut accorder au phénomène pris dans son ensemble.

On remarque immédiatement les phénomènes suivants :

1° Le vieillissement se traduit par une augmentation de la sensibilité de la Bruche du haricot au CO_2.

2° La liaison entre la sensibilité au CO_2 et le vieillissement *n'est pas homogène*. On distingue nettement deux phases : la première pendant laquelle la sensibilité augmente rapidement avec l'âge, de la naissance à 18 jours à 22°, et à 6 jours seulement à 27°; la deuxième phase, pendant laquelle la sensibilité s'accroît beaucoup plus lentement.

3° La liaison entre sensibilité et vieillissement est *du type linéaire*; ce caractère est très net pour la deuxième phase à 27° et pour les deux phases à 22°, périodes pour lesquelles on trouve en même temps une corrélation très élevée entre les deux phénomènes ($r \# 0{,}9$). La première phase à 27° est trop courte pour être étudiée statistiquement et figurer sur le graphique. On peut ainsi définir, pour le caractère physiologique considéré, *des relations d'allométrie au cours du vieillissement des adultes.*



4° A vieillissement égal, la sensibilité au CO_2 est toujours plus élevée à 22° qu'à 27°C; de plus, elle ne dépasse pas 35 % à 27° après 17 jours, alors qu'elle atteint 50 % à 22° après 30 jours, comme si elle était davantage fonction de l'âge que du vieillissement. L'effet de la température sur la sensibilité au CO_2 de la Bruche est à rapprocher des résultats obtenus par Sigot [2] chez la Drosophile.

(*) Séance du 4 septembre 1961.
(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3347.
(2) *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 87, n° 1, 1953, p. 336-413.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Étude expérimentale des facteurs de l'inversion sexuelle chez* Anilocra physodes *L. Premiers résultats.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Pierre Juchault**, transmise par M. Albert Vandel.

L'implantation chez une ♀ et un individu intermédiaire de glandes androgènes prélevées chez des Anilocres en phase ♂, restaure la phase ♂. L'implantation de glandes androgènes prélevées chez des individus intermédiaires est capable d'empêcher la progression de l'inversion sexuelle d'un individu intermédiaire.

L'un de nous [1] a distingué cinq étapes dans la vie d'une Anilocre isolée : prépuberté ♂, puberté ♂, étape de transition équivalente à une prépuberté ♀, puberté ♀ et postpuberté ♀. Les principales modifications morphologiques séparant ces étapes résident principalement dans la longueur de l'*appendix masculina*, la présence ou la réduction des crochets assurant la synchronisation des battements des pléopodes, la variation de l'indice sexuel *i*. Les ♂ offrent des valeurs de *i* comprises entre 27 et 34, les individus intermédiaires entre 35 et 41, les ♀ entre 42 et 50. Parallèlement à ces variations externes, la gonade subit d'importantes modifications : la spermatogénèse s'arrête dès l'indice 34 et à partir de ce stade l'ovaire se développe plus rapidement tandis que les utricules testiculaires régressent fortement. Chez *Anilocra* la disparition des caractères ♂ est donc progressive, alors que chez *Lysmata seticaudata*, crevette à hermaphrodisme protandrique, Nouvel [2] a montré que cette disparition intervient en une seule mue. Mme Charniaux-Cotton [3] a cependant indiqué que les épines sternales apparaissent souvent moins aiguës à la mue précédant celle de l'inversion sexuelle.

L'anatomie et l'évolution de la glande androgène des Isopodes Flabellifères Cymothoadiens au cours de l'inversion sexuelle a été étudiée par Mlle Bonnenfant [4] chez *Meinertia œstroides* et par Mlle Rémy et Veillet [5] chez des *Anilocra physodes* récoltées en Méditerranée.

Nous avons retrouvé la glande androgène au niveau du premier coude du canal déférent. Chez les individus intermédiaires il se développe tout autour de cette glande un tissu adipeux dont le volume progresse considérablement chez les ♀ et semble se substituer au tissu endocrinien. Chez une grosse ♀ de 38 mm nous n'avons trouvé aucune trace de cette glande dans les coupes histologiques. Il est donc probable qu'*Anilocra* ne fait pas exception à ce qui a été trouvé chez *Meinertia :* s'il peut cependant subsister quelques traces de glande androgène chez certaines jeunes ♀, elles doivent disparaître en même temps que les derniers rudiments d'*appendix masculina* chez les ♀ âgées. Nous avons complété à Roscoff cette étude anatomique par des expériences d'implantation de glandes androgènes dans des individus de différents stades. Cette Note préliminaire expose les premiers résultats obtenus.

1° Une ♀ de 30 mm de long, d'indice sexuel $i = 46,6$, présentant un marsupium plein d'œufs, a reçu un implantat de deux glandes androgènes, prélevées chez un ♂ accouplé, d'indice sexuel $i = 28$. Les œufs ont poursuivi leur développement. 37 jours après l'implantation la dissection de la ♀ a révélé une reprise de la spermatogénèse dans deux utricules par gonade. Ceux-ci sont gonflés par des spermatozoïdes dont l'écoulement dans la partie ♂ du tractus a atteint le stock résiduel de spermatozoïdes, vestige de la phase ♂ initiale, qu'on observe chez toutes les ♀ au niveau du coude du canal déférent. Les ovocytes sont moins développés que chez une ♀ normale au même stade d'intermue parturiale.

2° Un individu intermédiaire solitaire, d'indice sexuel $i = 37$ a reçu deux implantats de glandes androgènes prélevées chez un ♂ d'indice 30. L'individu opéré a mué 28 jours après l'implantation. Il a atteint 21 mm de long sur 7 mm de large, soit un indice $i = 33$, caractéristique de l'étape ♂. L'*appendix masculina*, qui mesurait 1984 μ de long avant l'implantation, en mesure 2 900. L'apophyse génitale, de taille moyenne avant la mue, est devenue saillante et semblable à celle d'un ♂. Les crochets des basipodites des pléopodes ont également augmenté de taille. Les utricules testiculaires présentent une spermatogenèse très abondante; l'ovaire est semblable à celui d'un individu isolé d'indice $i = 33$: les ovocytes sont très peu développés.

3° Un individu intermédiaire isolé, d'indice $i = 39,5$, a reçu quatre glandes androgènes provenant de deux individus intermédiaires d'indice $i = 39$. L'opéré a mué 23 jours après l'implantation. Son indice sexuel n'a pratiquement pas changé (40), mais son *appendix masculina* a légèrement augmenté de taille (1815 μ contre 1754 μ). La gonade, observée 30 jours après l'implantation, offre quelques spermatozoïdes dans son utricule, or les gonades des individus donneurs étaient absolument vides de spermatozoïdes.

Discussion des résultats. — Les deux premières expériences montrent que l'implantation chez une ♀ ou un individu intermédiaire de glandes androgènes prélevées chez un ♂ est capable de stopper le développement ovarien, c'est-à-dire l'inversion sexuelle, et de restaurer la phase ♂ en inhibant le développement en largeur (d'où un retour à un indice sexuel ♂) et en induisant une nouvelle spermatogénèse et un renouveau de développement de l'*appendix masculina.*

La troisième expérience montre que, malgré les signes de dégénérescence correspondant au développement du tissu adipeux, la glande androgène d'un individu intermédiaire est encore capable de sécréter de l'hormone ♂, en quantité très faible d'ailleurs, puisqu'il a fallu quatre glandes androgènes supplémentaires pour obtenir un très léger retour à l'état ♂ ou, plus précisément, un arrêt de l'inversion sexuelle. C'est donc le tarissement progressif de l'hormone ♂ qui explique l'échelonnement sur plusieurs

mues de la disparition des caractères sexuels ♂, ainsi que le développement progressif de l'ovaire, c'est-à-dire l'inversion sexuelle.

La masculinisation des ♀ d'*Anilocra physodes* est comparable aux résultats de Mme Charniaux-Cotton chez *Lysmata seticaudata*. La présente étude étend ces résultats à la phase intermédiaire et montre la persistance d'une sécrétion de l'hormone ♂ pendant cette phase qui n'existe pas chez *Lysmata*.

(*) Séance du 11 septembre 1961.

(1) *Arch. Zool. Expér. Gén.*, 89, 1952, p. 1-56.

(2) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 266.

(3) *Comptes rendus* 249, 1959, p. 1580; 250, 1960, p. 4046; 252, 1961, p. 199.

(4) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1518.

(5) *Bull. Soc. Sc. Nancy*, mars 1961, p. 1-80.

PHARMACOLOGIE. — *Sur les effets intestinaux de l'akuammidine.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Pour T. Anderson-Henry (1), qui l'a isolée, en 1932, des graines du *Picralima nitida* (Stapf) Th. et H. Durand, l'akuammidine était une base de constitution totalement inconnue; elle l'est restée jusqu'à ce que nous ayons réussi — en dépit de la très faible quantité dont nous en pouvions disposer pour l'étude chimique — à démontrer que cet alcaloïde appartient au groupe des bases yohimbiniques mais que, si son noyau E possède, comme celui de la yohimbine, un carbométhoxyle, il est dépourvu de l'oxhydrile de cette dernière et est doué d'une double liaison dont le cycle E de la yohimbine est dépourvu (2). Poursuivies dans le laboratoire de Sir Robert Robinson, les recherches récentes de Gines Guzman-Gimenez (3) ont confirmé pleinement nos conclusions.

La méthode du ballon intrajéjunal nous a permis de mettre en évidence les effets intestinaux remarquables de l'akuammidine.

Après la première injection de 1 mg d'akuammidine par kilogramme, on observe déjà une forte hausse du tonus de l'intestin et une augmentation de la fréquence et de l'amplitude de ses contractions (*fig.* 2).

Après une deuxième injection, celle-ci de 2 mg/kg, le tracé révèle une élévation très marquée du tonus en même temps qu'un fort accroissement du rythme et de l'amplitude des contractions (*fig.* 4).

Enfin, après une troisième injection, celle-ci de 4 mg/kg, le tonus ne subit qu'une faible hausse mais la fréquence et l'amplitude des contractions intestinales sont considérablement accrues et le demeurent longtemps.

Cette activité intestino-motrice justifierait l'emploi de l'akuammidine dans la thérapeutique humaine, en particulier dans l'iléus post-opératoire où la yohimbine s'est montrée efficace (4).

Ajoutons que, comme on l'observe avec la yohimbine, l'action intestino-inhibitrice de l'adrénaline est beaucoup moins influencée par l'akuammidine que ses effets hypertenseurs. Alors que ceux-ci sont nettement inversés (*fig.* 6) l'inhibition intestinale adrénalinique se manifeste encore par une diminution du tonus et par une très grande réduction de l'amplitude des contractions intestinales mais non plus cependant par l'arrêt total du péristaltisme qu'on observait initialement.

(*) Séance du 21 août 1961.

(1) T. Anderson-Henry, *J. Chem. Soc.*, 135, 1932, p. 2759-2768.

(2) Raymond-Hamet, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 90, 1952, p. 178-193; *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 319.

(3) Gimes Guzman-Gimenez, *Anales de la Univers. de Murcia, Ciencias*, 16, 1957-1958, p. 239-270.

(4) Reinold Weitzer, *Yohimbin bei postoperativen Ileus*, Inaug. Dissert : Dr. med. Fak. Wurzburg, 1955.

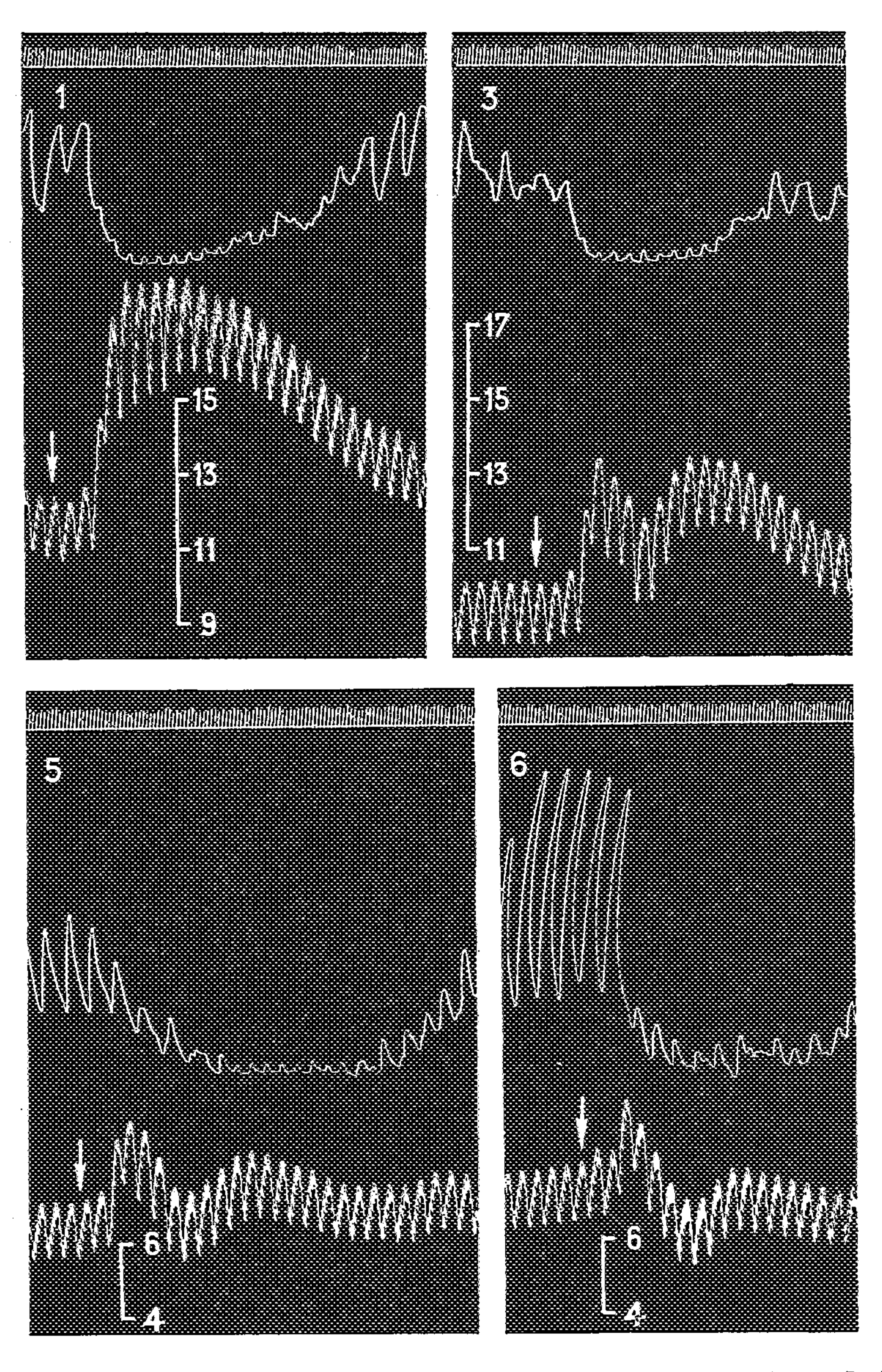


Fig. 1, 3, 5 et 6. — Chienne de 12 kg, anesthésiée par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisée au cou et soumise à la respiration artificielle.

1re ligne : Temps en secondes; 2e ligne : Contractions de la musculature circulaire de l'intestin grêle enregistrées par la méthode du ballon; 3e ligne : Pression carotidienne enregistrée par le manomètre à mercure.

A chacune des flèches, en 1, 3, 5 et 6, on a injecté dans la saphène 0,006 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst.

Le chien a reçu dans la saphène, entre 1 et 3, 12 mg (*fig.* 2); entre 3 et 5, 24 mg (*fig.* 4); entre 5 et 6, 24 mg d'akuammidine en solution dans l'acide chlorhydrique très dilué.

Tracés réduits de 15 %.

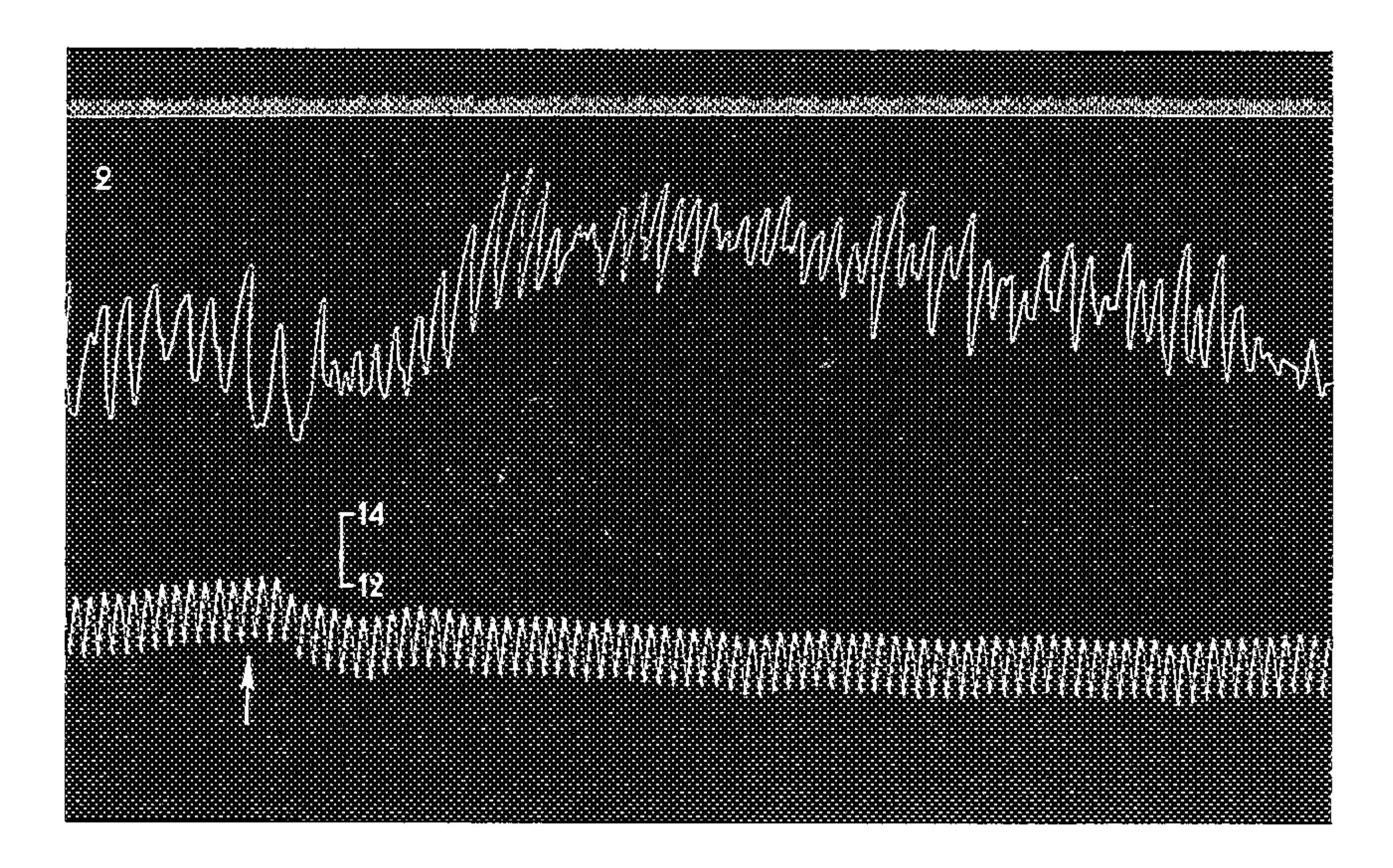


Fig. 2. — Suite de la figure 1.

A la flèche, on a injecté, dans la saphène, 12 mg d'akuammidine en solution dans l'acide chlorhydrique très dilué.

Tracé réduit de 15 %.

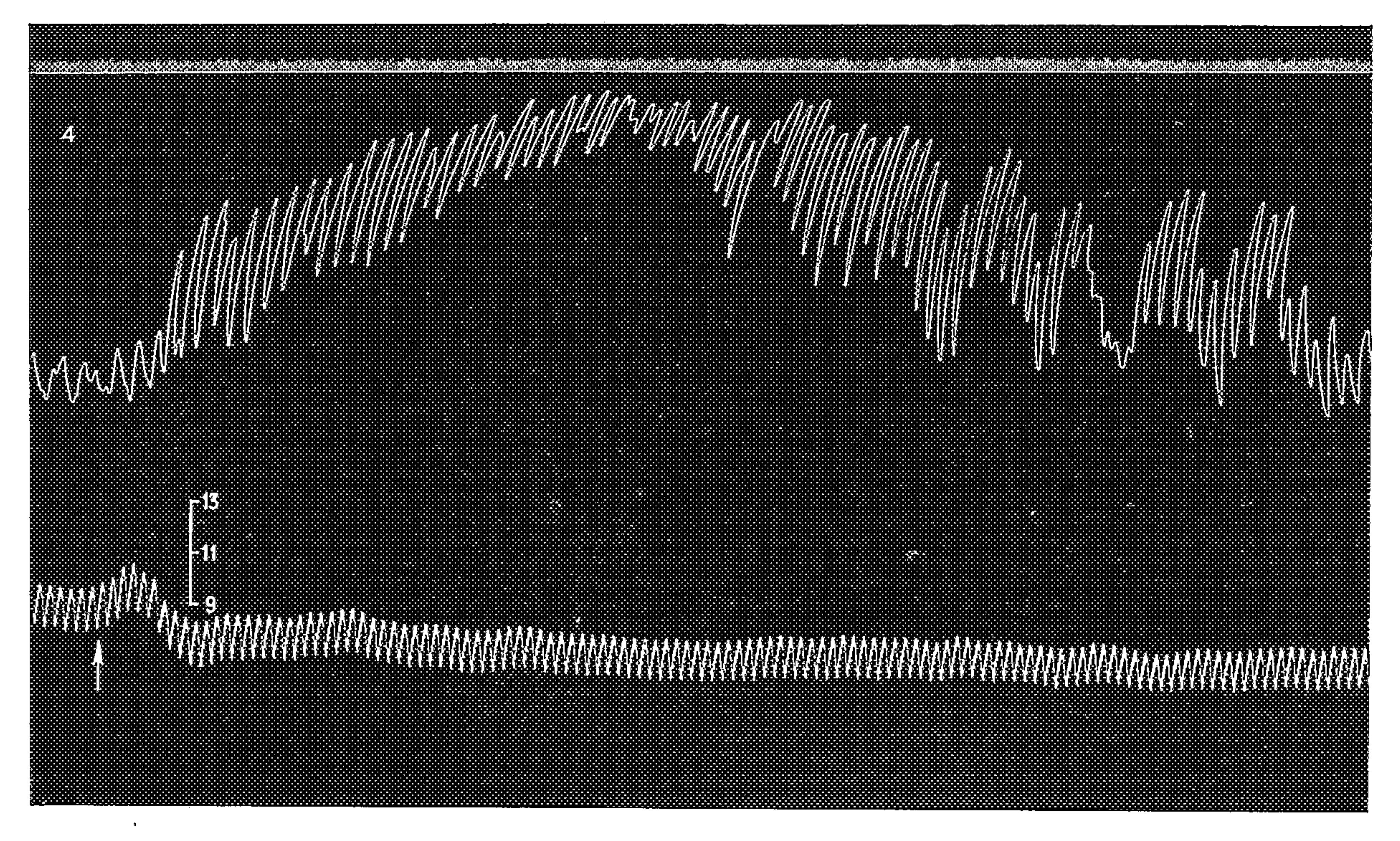


Fig. 4. — Suite de la figure 3.

A la flèche, on a injecté, dans la saphène, 24 mg d'akuammidine en solution dans l'acide chlorhydrique très dilué.

Tracé réduit de 15 %.

CANCÉROLOGIE. — *Rôle possible de la contagion dans l'étiologie des leucémies lymphoïdes des souris.* Note (*) de MM. **Pierre Jullien** et **Georges Rudali**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Parmi 115 souris hybrides F_1 (AkR × R III/f) n'ayant pas été injectées avec un extrait leucémique à la naissance, la répartition des leucoses « spontanées » fut irrégulière. L'analyse de la vie de ces animaux fait soupçonner l'existence d'un facteur de contagion directe ou indirecte dans cette maladie.

L'absence d'un test permettant de détecter les stigmates immunologiques du virus leucémogène de Gross dans l'organisme empêche, à l'heure actuelle, les enquêtes épidémiologiques sur sa dissémination dans un élevage de souris. Cependant, les résultats d'observations inclinent à penser qu'une transmission horizontale doit exister. Si une telle transmission survenait effectivement, elle serait susceptible de provoquer des leucoses chez certains animaux. Mais elle risquerait également d'entraîner un certain degré d'immunité chez d'autres.

Il a été montré, dans un travail précédent, qu'en injectant un extrait leucémique à des nouveau-nés hybrides F_1 (AkR × R III/f) on provoque chez ces animaux de nombreuses leucémies [1]. Le groupe de contrôle de ces souris était composé, en grande partie, d'animaux issus des mêmes géniteurs : des femelles AkR et des mâles R III/f. A la fin de cette expérience, ces croisements furent maintenus et une partie des hybrides F_1 qui en naquirent reçurent un implant avec trois hypophyses isologues, à l'âge de trois semaines. Les autres sont demeurés sans traitement.

Notre étude porte sur 115 hybrides F_1 (AkR × R III/f) qui sont :

1° Les 40 témoins mentionnés dans notre travail précédent.

2° Trente-sept autres souris également restées sans traitement.

3° Trente-huit animaux ayant reçu des implants d'hypophyse.

Après avoir analysé les conditions dans lesquelles était né et avait vécu chaque animal de ces séries, il est apparu que la répartition des leucoses chez les 115 souris était irrégulière. Elles survenaient préférentiellement dans certaines cages ou dans certaines portées. On a donc réparti ces hybrides en trois groupes (tableau I).

Groupe 1. — Il comprend les hybrides nés de femelles n'ayant jamais eu de portées traitées avec un extrait leucémique. Ces hybrides n'ont jamais cohabité, en outre, avec des animaux injectés. Une seule leucose survint, parmi les 33 souris témoins, après 25 mois de latence. Aucune ne fut observée parmi les 13 souris de ce lot, ayant reçu des implants d'hypophyses.

Groupe 2. — Il correspond aux hybrides provenant de mères dont la précédente portée avait été injectée avec un extrait. Parmi les 20 hybrides considérés comme des témoins, 5 sont morts de leucémie. Parmi les 25 souris ayant reçu des implants, 6 ont développé des leucoses.

TABLEAU I.

Groupe.	Nombre de souris.	Nombre de leucoses.	Leucoses (%).	Latences moyennes (jours).
1	46	1	2	825
2	45	11	24	470
3	24	10	41	380

Groupe 3. — Il comprend les 24 animaux témoins, qui ont cohabité avec des hybrides ayant reçu un extrait leucémique. Pour trois de ces souris, la cohabitation a débuté le jour même de la naissance. Deux parmi elles sont mortes de leucémie. Pour les 21 autres hybrides, la cohabitation a commencé à l'âge de 4 semaines, lors de la séparation : huit leucoses furent observées chez ces animaux.

Nous avons alors recherché dans la lignée AkR une modification éventuelle de la leucémogenèse parmi 41 animaux nés de femelles ayant eu des portées antérieures injectées avec un extrait : aucune augmentation de la fréquence ou accélération des latences n'a pu être notée. De même, parmi 31 souris AkR ayant cohabité au cours de leur enfance avec une portée injectée, la leucémogenèse fut trouvée normale. Il convient de rappeler, à ce propos, que la transmission verticale de l'agent de Gross a pu être observée dans la ligne C3H (2) et celle de l'agent de Graffi chez les souris Agnès-Bluhm (3). En revanche, la leucémogenèse n'est pas modifiée dans la descendance de souris AkR surinfectées (4).

Ces observations sur des hybrides F_1 (AkR × R III/f) suggèrent fortement que les animaux injectés avec un extrait leucémique de souris AkR sont susceptibles de disséminer le virus de Gross par une contagion horizontale, semblable à celle qu'on observe en toutes les maladies d'origine virale.

(*) Séance du 11 septembre 1961.

(1) G. RUDALI et P. JULLIEN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1229.
(2) L. GROSS, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 78, 1951, p. 342.
(3) W. KRISCHKE et A. GRAFFI, *Arch. f. Geschwustf.*, 17, 1961, p. 217.
(4) G. RUDALI, J. F. DUPLAN et R. LATARJET, *Bull. Cancer*, 44, 1957, p. 440.

(*Laboratoire de Génétique de la Fondation Curie et de l'Institut du Radium.*)

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1961.

(*Suite et fin.*)

Physiologie du tissu conjonctif normal et pathologique, par ALBERT POLICARD et A. COLLET. Paris, Masson, 1961; 1 vol. 24 cm.

Mécanique physique. II. Mécanique physique des milieux fluides, par HENRI LE BOITEUX. Préface de MAURICE ROY. Paris et Liège, Librairie polytechnique Ch. Béranger, 1961; 1 vol. 22,5 cm (présenté par M. Maurice Roy).

Mécanique ondulatoire et Biologie moléculaire. Réunions d'études et de mise au point tenues sous la présidence de LOUIS DE BROGLIE, par INGA FISCHER-HJALMARS, MARIANNE GRUNBERG-MANAGO, ANDRÉE GOUDOT, DIDIER BERTRAND, RONALD MASON PIERRE DESNUELLE, ANTOINE LACASSAGNE, ODILON CHALVET, PASCALINE DAUDEL, RAYMOND DAUDEL, CARL MOSER et GEORGIO PRODE, JEAN GUY, MARC JULIA, JEAN LAVOREL et LÉON BRILLOUIN. Paris, Éditions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Recherches expérimentales et théoriques sur la méthode d'étude des systèmes chimiques par variation de masse en température linéairement variable, par PIERRE VALLET. Thèse. Paris, Jouve, 1936; 1 fasc. 24 cm.

Das Sieb des Eratosthenes. Eine Studie über die natürlichen Zahlen, von PER WALDAL. Dielsdorf ZH (Suisse), H. Akerets Erben AG, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

Que sais-je ? *Catalyse et catalyseurs*, par MARCEL PRETTRE, 3e édition. Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 17,5 cm.

Université de Paris. Conférences au Palais de la Découverte. Série A 268, 1960 : *Le changement de la définition du mètre et le rôle du bureau international des poids et mesures*, par JEAN TERRIEN; A 270, 1961 : *Les plantes et le froid : données physiologiques et applications*, par ROGER ULRICH; D 74, 1961 : *Le* Contagium vivum *avant Pasteur*, par LUIGI BELLONI; D 75, 1961 : *Météorologie et littérature*, par L. DUFOUR; 4 fasc. 18 cm.

Carte internationale du tapis végétal et des conditions écologiques à 1/1 000 000e. *Notice de la feuille Cape Comorin*, par HENRI GAUSSEN, P. LEGRIS et M. VIART. Extrait des *Travaux de la Section scientifique et technique de l'Institut français de Pondichéry*, hors série, nº 1, 1961; 1 vol. 25 cm.

The influence of temperature on the behaviour of fish, by ILMO HELA and TAIVO LAEVASTU. Helsinki, Archivum societatis zoologicae botanicae fennicae Vanamo, s. d.; 1 fasc. 25 cm.

The annual of Czechoslovak medical literature 1958, Statni Lékarska Knihovna (National medical library). Praha, Statni zdravotnické Nakladatelstvi, 1960; 1 vol. 21 cm.

Ehrenfried Walter von Tschirnhaus und die Frühaufklärung in Mittelund Osteuropa, von E. WINTER. Berlin, Akademie-Verlag, 1960; 1 vol. 25 cm.

Académie des sciences de Biélorussie. Institut de physiologie. *K voprosu patofiziologii epilepsii* (Sur la question de pathophysiologie de l'épilepsie), par VALENTINE DEM' JANOVNA MIKHAILOVA-LUKACEVA. Minsk, 1960; 1 vol. 21 cm.

Académie des sciences de Lettonie. Institut de chimie. *Khimija, Tekhnologija i primenenie proizvodnykh piridina i khinolina* (Chimie, technologie et application des dérivés de la pyridine et de la quinoléine). Colloque, Riga, octobre 1957. Riga, 1960; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Ciba foundation Study group n° 9. *Progesterone and the defence mechanism of pregnancy*, in honour of G. W. CORNER Editors : G. E. W. WOLSTENHOLME and MARGARET P. CAMERON. London, J. and A. Churchill, 1961; 1 vol. 19 cm.

B. W. P. A. annual convention, 1961. (6) *Some present aspects of wood preservation in France*, by CLÉMENT JACQUIOT; 1 tirage à part, 24 cm.

Sur les mécanismes humoraux mis en jeu dans l'édification des structures pathologiques du bois, par CLÉMENT JACQUIOT. Extrait du tome 107 du *Bulletin de la Société botanique de France*. Paris, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

L'utilisation des rayons X dans les recherches et les essais sur les insectes xylophages, par CLÉMENT JACQUIOT. Extrait de *Corrosion et anticorrosion*, vol. 9, n° 3, 1961; 1 tirage à part 27 cm.

Les troubles de la phonation, par SUZANNE GÉRARD DE PARREL. Préface de MAURICE AUBRY. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 24 cm.

Arbeitserinnerungen, von HERMANN STAUDINGER. Heidelberg, Alfred Hüthig-Verlag, 1961; 1 vol. 23 cm.

A catalogue of 7 127 stars in the northern hemisphere with proper motions exceeding 0″2 *annually*, by WILLEM J. LUYTEN. Minneapolis, Minnesota, The lund Press, 1961; 1 fasc. 28 cm.

Fisica subnucleare. Dalla materia pura alle particelle del principio di scambio nel cronotopo (nota riassuntiva), di FRANCESCO SEVERI. Estratto dai *Rendiconti dell' Accademia nazionale dei XL*. Serie IV. Vol. XII : 84° dalla fondazione. Roma, Accademia nazionale dei XL, 1961; 1 fasc. 27,5 cm.

Leonhardi Euleri. Opera omnia. Series secunda. Opera mechanica et astronomica. Vol. undecimum, Sectio altera. *The rational mechanics of flexible or elastic bodies*, 1638-1788, by C. TRUESDELL. Series tertia. Vol. duodecimum. *Lettres à une princesse d'Allemagne*. Turici, Orell Füssli, 1960; 2 vol. 28,5 cm.

Proceedings of the symposium on prestressed structures, compiled by JAPAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS and ARCHITECTURAL INSTITUTE OF JAPAN. Tokyo, Japan Society for the Promotion of Science, 1960; 1 fasc. 25,5 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Propriétés chimiques et électrochimiques dans l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium fondu*, par GUY DELARUE. Thèse. Rapport C. E. A., n° 1847. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1961; 1 fasc. 27 cm.

L'évolution des caractères morphologiques en fonction de l'âge, chez 2 089 français, de 20 à 91 ans, par PAULETTE MARQUER et MARIE-CLAUDE CHAMLA, in *Bulletin de la Société d'anthropologie*, t. II, XIe série, 1961; 1 fasc. 24,5 cm.

Académie d'agriculture de France. A l'occasion du Bi-centenaire (1761-1961). *Les aspects et les étapes de la recherche agronomique en France*. Paris, Académie d'agriculture de France, 1961; 1 fasc. 21,5 cm.

Nouveaux acétamides hétérocycliques, recherches sur les hypotenseurs et analgésiques, par ÉTIENNE SZARVASI et LILIANE NEUVY, in *Bulletin de la Société chimique de France*, 1961, n° 133. Lyon, Société Lipha; 1 extrait 27 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 SEPTEMBRE 1961.

Présidence de M. Paul MONTEL.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Jean Lecomte** signale la présence de M. **Harald Hirburg Nielsen**, Directeur du département de physique à l'Université de Columbus, Ohio. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Charles Maurain** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage dont il est l'auteur : *L'étude physique de la terre. Intérieur, couche superficielle, atmosphère.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Robert Courrier** :

Muséum national d'histoire naturelle. *Objets et Mondes. La Revue du Musée de l'homme* (fondée par M. Jacques Millot). Tome I, fasc. 2.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Guy Lefort. *Algèbre et analyse. Exercices.* Illustration du cours de mathématiques générales.

2° Agence internationale de l'énergie atomique. *Services et assistance technique offerts par l'A.I.E.A.*

3° United States atomic energy commission. *Introduction to nonlinear differential and integral equations.*

4° *Muzeul de istorie naturală Grigore Antipa*, 1831-1961. (Bucuresti).

DÉLÉGATIONS.

M. **Paul Montel** est désigné pour représenter l'Académie, avec MM. **André Danjon** et **André Léauté**, à la Cérémonie d'inauguration du monument de **Félix Tisserand**, qui aura lieu à Nuits-Saint-Georges, le 7 octobre 1961.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Sur le calcul de la susceptibilité additionnelle superantiferromagnétique des grains fins et sa variation thermique.* Note (*) de M. **Louis Néel**.

On calcule par une méthode rigoureuse la susceptibilité additionnelle superantiferromagnétique initiale des grains fins et, après avoir établi la notion de moment d'extrémité, on justifie le type d'équation différentielle établi antérieurement, régissant à l'intérieur du grain la variation de φ, angle de la direction d'antiferromagnétisme avec le champ magnétique. On étudie ensuite la relation entre le moment d'extrémité et le moment des plans réticulaires intérieurs et l'on en déduit la variation thermique de la susceptibilité additionnelle.

Dans une Note antérieure [1], que nous désignerons désormais sous le nom de Note A, nous avons étudié le problème du *superantiferromagnétisme* de grains très fins d'une substance antiferromagnétique. Il s'agit d'antiferromagnétiques à deux sous-réseaux formés d'une famille de plans réticulaires parallèles successifs, dits *plans réticulaires actifs*, les plans d'ordre impair formant l'un des sous-réseaux, les plans d'ordre pair formant l'autre. Les grains sont supposés formés d'un nombre pair n de ces plans, d'équidistance e et possédant un moment magnétique permanent et invariable de grandeur M identique pour tous les plans. Les orientations de ces moments dépendent du champ appliqué H et des interactions magnétiques entre les plans, définies par les énergies $n_1 M^2 \cos\psi$ ou $n_2 M^2 \cos\psi$ attachées respectivement à un couple quelconque de plans proches voisins ou à un couple quelconque de plans seconds voisins, ψ désignant l'angle mutuel des moments des deux plans du couple considéré; les énergies attachées aux couples de plans plus éloignés sont négligées, ainsi que les énergies magnétocristallines.

En admettant notamment que les angles définissant l'orientation des moments sont des fonctions continues de la distance x des plans réticulaires actifs au centre du grain, nous avons montré que pour $n_2 = 0$ la susceptibilité initiale de ces grains était deux fois plus grande que celle de l'antiferromagnétique massif correspondant, le domaine de champ magnétique à l'intérieur duquel cette augmentation de susceptibilité restait sensible, s'étendant jusqu'à $4n_1 M/n$.

Étant donné l'intérêt de ce résultat et les objections susceptibles d'être soulevées contre la méthode de calcul employée, il importe de reprendre la question par une méthode rigoureuse : nous écrirons maintenant que le moment de chacun des plans est en équilibre sous l'action du champ H et des forces exercées par les plans voisins. Nous supposons simplement

que H est assez petit pour que tous les plans soient approximativement perpendiculaires à la direction du champ, de sorte que le couple exercé par le champ sur le moment du $p^{\text{ième}}$ plan soit égal à $(-1)^p$MH : ceci correspond à des valeurs de H petites vis-à-vis de $4n_1M/n$.

Soit alors $\vec{M}_p$ le moment du $p^{\text{ième}}$ plan et $\vec{D}_p$ un vecteur unitaire parallèle à $\vec{M}_p$ lorsque p est impair et antiparallèle à $\vec{M}_p$ lorsque p est pair. Désignons par ε_p l'angle de $\vec{D}_{p+1}$ avec $\vec{D}_p$: les $p-1$ valeurs de ε_p sont par hypothèse petites devant l'unité. La condition d'équilibre de M_p s'écrit

$$\varepsilon_p - \varepsilon_{p-1} - \rho(\varepsilon_{p+1} - \varepsilon_{p-2}) = (-1)^{p-1}\mu, \quad (1)$$

après avoir posé pour simplifier l'écriture :

$$\rho = \frac{n_2}{n_1 - n_2} \quad \text{et} \quad \mu = \frac{H}{M(n_1 - n_2)}. \quad (2)$$

L'équation (1) est valable pour toutes les valeurs de p à condition de convenir que $\varepsilon_{-1} = \varepsilon_0 = \varepsilon_n = \varepsilon_{n+1} = 0$. Le système des n équations ainsi obtenues est symétrique en ce sens qu'on retrouve les mêmes équations en changeant p en $n - p$.

En tenant compte de cette symétrie, la solution générale de (1) s'écrit :

$$\varepsilon_p = (-1)^{p-1}A + B(\lambda^{p-1} + \lambda^{n-p-1}) + D. \quad (3)$$

Après substitution dans (1) on trouve que A est donné par

$$2A(1+\rho) = \mu, \quad (4)$$

et que λ est la plus petite des deux racines de l'équation

$$\lambda^2 + \lambda\left(1 - \frac{1}{\rho}\right) + 1 = 0. \quad (5)$$

Pour que les racines soient réelles, il faut que ρ soit plus petit que 1/3, c'est-à-dire que $4n_2$ soit plus petit que n_1. Rappelons que si $4n_2$ est plus grand que n_1 nous n'avons plus affaire à une substance antiferromagnétique, mais à une substance *hélimagnétique* du type décrit par Yoshimori d'une part et Villain, Mériel et Herpin d'autre part [2].

Les deux constantes B et D s'obtiennent en écrivant que ε_1, ε_2, ε_3 satisfont aux deux équations (1) correspondant à $p = 1$ et $p = 2$, ce qui donne le système suivant :

$$(6) \quad \begin{cases} D(1-\rho) + B(1 - \rho\lambda - \rho\lambda^{n-3} + \lambda^{n-2}) = \dfrac{\mu}{2}, \\ D\rho + B(1 - \lambda + \rho\lambda^2 + \rho\lambda^{n-4} - \lambda^{n-3} + \lambda^{n-2}) = \dfrac{\mu\rho}{2(1+\rho)}. \end{cases}$$

Les valeurs de ε_p étant ainsi complètement déterminées, le moment $\overline{M}$ induit dans le grain par le champ H s'obtient en associant les moments

deux à deux : 1 et 2, 2 et 3, etc.; le moment résultant de chacun de ces couples est parallèle à H, on a donc

$$(7) \qquad \overline{M} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_3 + \varepsilon_5 + \ldots + \varepsilon_{n-1})M$$

et finalement

$$(8) \qquad \overline{M} = \frac{1}{2} nM(A + D) + 2BM\frac{1 - \lambda^n}{1 - \lambda^2}.$$

Le moment induit est ainsi la somme de trois termes dont le dernier, en B, indépendant de n, représente un effet de bord localisé à la surface du grain qui est négligeable quand ρ est petit ou quand n atteint quelques dizaines. On peut alors écrire simplement $\overline{M} = n(S_0 + S_a)H$, après avoir posé $S_0 = MA/2$ et $S_a = MD/2$. En remplaçant A par sa valeur donnée en (4), on constate que S_0, égal à $1/(4n_1)$, est simplement la susceptibilité de l'état massif rapportée à un plan. Le deuxième terme $M_a = nS_a H$ représente donc un moment induit additionnel, lié à la division en grains : S_a est la susceptibilité additionnelle.

Quand ρ est petit, nous obtenons

$$S_0 = \frac{1}{4n_1} \qquad \text{et} \qquad S_a = \frac{1}{4n_1}\left[1 + 2\rho + 2\rho^2\left(3 - \frac{4}{n}\right) + \ldots\right].$$

Pour $\rho = 0$, le résultat est identique à celui de la Note A qui donnait avec les notations actuelles $S_a = 1/4n_1 [(1 + \rho)/(1 - 3\rho)]$. Quand ρ est différent de zéro, le résultat est un peu différent.

Le moment d'extrémité. — Remarquons qu'en négligeant toujours les effets de bord (termes en B), nous obtenons

$$(n - 1)D = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \ldots + \varepsilon_{n-1},$$

dont le deuxième membre est simplement égal à l'angle dont la direction d'antiferromagnétisme Δ tourne dans l'épaisseur du grain. Soit alors φ l'angle de Δ avec H. Au centre du grain, par raison de symétrie $\varphi = \pi/2$ et aux deux extrémités $\varphi = \varphi_0$ et $\varphi = \pi - \varphi_0$. A $1/n$ près, on a donc $\pi/2 - \varphi_0 = nD/2$.

Le moment additionnel M_a peut alors s'écrire $M_a = M \sin(\pi/2 - \varphi_0)$ et l'on peut le considérer comme la projection sur la direction du champ magnétique appliqué de deux moments $+(1/2)M$ et $-(1/2)M$, liés aux extrémités du grain et parallèles à la direction locale d'antiferromagnétisme. Nous donnons à ces deux moments le nom de *moments d'extrémités*. Un raisonnement direct permet de rendre compte de l'existence et de la valeur d'un tel moment qui doit évidemment changer de signe sans changer de grandeur quand on ajoute au grain un plan réticulaire actif supplémentaire : le moment d'extrémité est donc égal à la moitié de la variation du moment total du grain produite par l'addition d'un plan réticulaire actif supplémentaire. Comme cette variation est égale à M, le moment d'extrémité est égal à $(1/2)M$.

Cas des champs élevés. — La méthode précédente ne s'applique plus lorsque $\pi/2 - \varphi_0$ n'est plus négligeable devant l'unité. Utilisons maintenant la notion de moment d'extrémité. La torsion de la direction d'antiferromagnétisme, mesurée par la valeur de la dérivée $\varphi' = d\varphi/dx$, où φ est une fonction continue de x, correspond à un couple Γ_1 qui est équilibré aux extrémités du grain par les couples $\pm (1/2)$ MH dus à l'action du champ sur les moments d'extrémités. Comme dans la demi-épaisseur $L = (1/2)(n - 1)e$ du grain, la direction Δ tourne dans le sens négatif d'un angle $\pi/2 - \varphi_0$, on peut écrire la suite d'égalités établissant une relation entre φ' et Γ_1 :

$$(9) \qquad -\varphi' = -\frac{d\varphi}{dx} = \frac{2}{en}\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_0\right) = \frac{2\,M_a}{en\,M} = \frac{2\,S_a H}{eM} = \frac{4 S_a}{eM^2}\Gamma_1.$$

Cette relation de proportionnalité, établie lorsque $\pi/2 - \varphi_0$ est petit, reste valable pour des valeurs de l'ordre de $\pi/2$ puisque c'est la petitesse des ε_p, $n/2$ fois plus petits que $\pi/2 - \varphi_0$, qui est en réalité la condition essentielle.

Ceci posé, un élément dx contenant dx/e plans et soumis à un champ H subit, lorsque φ est différent de $\pi/2$, un couple $\Gamma_2\, dx$ dû à ce que sa susceptibilité est égale à $S_0\, dx/e$ dans la direction perpendiculaire à Δ et égale à zéro dans la direction parallèle, soit

$$(10) \qquad \Gamma_2 = \frac{S_0 H^2 \sin\varphi \cos\varphi}{e}.$$

L'élément dx est en équilibre quand la somme du couple $\Gamma_2\, dx$ et des deux couples $-\Gamma_1$ et $\Gamma_1 + (d\Gamma_1/dx)\, dx$ agissant sur ses deux extrémités est nulle, ce qui donne

$$(11) \qquad \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{4 H^2 S_0 S_a}{e^2 M^2} \sin\varphi \cos\varphi = 0;$$

aux deux extrémités du grain, la solution doit satisfaire aux conditions aux limites déduites de (9) qui prennent la forme

$$(12) \qquad -\varphi'_0 = \frac{2 S_a H}{eM} \sin\varphi_0.$$

Les deux équations (11) et (12) sont identiques aux équations (7) et (8) de la Note A, quand $n_2 = 0$. Elles en diffèrent légèrement lorsque n_2 est différent de zéro. Cependant l'équation (10) et les suivantes, dans la même Note A, restent valables si l'on remplace les équations (9), qui définissent θ et h, par les suivantes :

$$(13) \qquad \mathrm{tg}^2\theta = \frac{S_a}{S_0}; \qquad h = \frac{n S_0 H}{M},$$

avec les valeurs de S_a et de S_0 données plus haut. Toutes les conclusions de la Note A restent naturellement valables.

La torsion de la direction d'antiferromagnétisme, mesurée par φ', ne fait intervenir que les propriétés intérieures du grain et notamment le moment M_0 des plans réticulaires actifs intérieurs : il en est donc de même du couple Γ_1. Désignons maintenant par $1/2\, M_e$ le moment d'extrémité. Nous avons jusqu'ici supposé que M_e était égal à M_0, mais si ce n'est pas le cas et si par exemple M_e est q fois plus petit que M_0 il faut pour équilibrer la même torsion faire agir un champ q fois plus grand tandis que le moment induit, proportionnel à M_e, est q fois plus petit. Dans le cas général, la susceptibilité additionnelle S'_a est donc proportionnelle à M_e^2, soit

$$S'_a = \frac{S_a M_e^2}{M_e^2}. \tag{14}$$

Variation thermique du moment d'extrémité. — L'hypothèse admise plus haut de l'identité des valeurs de M, quel que soit p, n'est valable qu'au voisinage du zéro absolu : il n'en est pas de même au voisinage du point Θ_N de Néel puisque dans cette région le moment dépend beaucoup du champ moléculaire et que les plans réticulaires superficiels n'ayant qu'un seul plan proche voisin sont soumis à un champ moléculaire plus faible que les plans intérieurs.

La valeur S_a de la susceptibilité additionnelle, calculée plus haut est donc celle qui correspond au zéro absolu. Pour déterminer la susceptibilité additionnelle S'_a à la température T, il faut donc calculer M_e en fonction de T. C'est un problème compliqué car M_e dépend des valeurs de n_1, n_2 et des interactions entre atomes d'un même plan réticulaire actif, mesurées par un coefficient n_0. Nous nous contenterons d'examiner le cas où seul le coefficient n_1 n'est pas nul. La détermination analytique des moments magnétiques M_p des plans successifs, à partir du plan superficiel $p = 1$, n'est pas simple dans le cas général : il est préférable de recourir à une méthode numérique. Il suffit pour cela de disposer d'une bonne table donnant les valeurs du moment d'un plan réticulaire actif supposé isolé en fonction du champ magnétique agissant. On choisit alors *a priori* une valeur de M_1, on en déduit le champ h_1 ayant créé M_1 et qui est dû au moment M_2 du deuxième plan qu'on peut ainsi calculer. On en déduit h_2 qui est dû à l'action déjà connue de M_1 et à celle de M_3 qu'on peut ainsi déterminer et ainsi de suite. Si M_1 est égal à la valeur cherchée, les valeurs de M_p tendent vers M_0, moment magnétique spontané correspondant à l'état massif facilement calculable d'autre part. En pratique, la convergence est très rapide de sorte qu'il suffit de calculer quatre ou cinq termes pour savoir si la valeur M_1 choisie est trop petite ou trop grande.

Une fois connues les valeurs de M_p, on en déduit les valeurs du moment d'extrémité en appliquant sa définition donnée plus haut, à savoir la limite pour p infini de l'expression

$$\frac{1}{2} M_e = M_1 - M_2 + M_3 - \ldots - M_{2p} + \frac{1}{2} M_{2p+1}.$$

Nous avons ainsi calculé pour $j = 1/2$, $n_0 = n_2 = 0$, les valeurs de M_0/M_s, M_1/M_s, M_e/M_s, S'_a/S_a données dans le tableau suivant en fonction de T/Θ_N; nous désignons par M_s le moment à saturation absolue d'un plan réticulaire actif.

$\frac{T}{\Theta_N}$	0.	0,20.	0,25.	0,31.	0,35.	0,39.	0,47.	0,52.	0,60.	0,67.	0,76.
$\frac{M_0}{M_s}$	1	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,97	0,95	0,91	0,86	0,76
$\frac{M_1}{M_s}$	1	0,99	0,96	0,93	0,89	0,85	0,77	0,70	0,61	0,52	0,39
$\frac{M_e}{M_s}$	1	0,97	0,93	0,85	0,79	0,72	0,58	0,51	0,40	0,33	0,23
$\frac{S'_a}{S_a}$	1	0,95	0,86	0,73	0,63	0,53	0,36	0,29	0,20	0,15	0,09

Il est possible de compléter ce tableau quand la température devient voisine de Θ_N, car on peut linéariser et traiter analytiquement le problème en développant en série le moment magnétique en fonction du champ. Après avoir posé $f^2 = (\Theta_N - T)/\Theta_N$, on trouve ainsi que le moment du $p^{\text{ième}}$ plan est égal à $(-1)^{p-1} M_0 \operatorname{th} pf$ et que le moment d'extrémité est donné approximativement par $(1/2)\, M_e = (1/4)\, M_0 f$. On obtient donc dans cette région de température $S'_a/S_a = f^2/4$.

Il faut surtout retenir de cet ensemble de résultats, établis à partir de la théorie du champ moléculaire, que la variation thermique de la susceptibilité additionnelle est considérable : elle est déjà réduite de moitié pour $T = 0{,}4\,\Theta_N$ et des $4/5^e$ pour $T = 0{,}6\,\Theta_N$.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) L. Néel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 203.

(2) Herpin, Mériel et Villain, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1334; Herpin et Mériel, *Ibid.*, 250, 1960, p. 1450; A. Yoshimori, *J. Phys. Soc.* (Japan), 14, 1959, p. 807.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)

IMMUNOLOGIE. — *Des anatoxines et des vaccinations anatoxiques et en particulier de la vaccination antidiphtérique. Ses résultats en France et dans le monde.* Note (*) de M. **Gaston Ramon**.

Dans toutes les collectivités, dans toutes les villes, dans tous les pays du monde où la vaccination au moyen de l'anatoxine diphtérique a été systématiquement et correctement appliquée pendant un temps suffisamment long et chez un pourcentage élevé des sujets les plus réceptifs, la diphtérie, maladie épidémique à caractère envahissant, devient de plus en plus rare et tend à disparaître complètement.

Depuis 1923, nous avons exposé, dans des publications répétées périodiquement [1], les résultats détaillés progressivement obtenus dans l'application de la vaccination contre la diphtérie. Nous donnerons ici les résultats globaux enregistrés à ce jour, en premier lieu dans la *France* entière.

Si l'application systématique d'une méthode de vaccination est relativement facile dans une collectivité comme l'Armée dans laquelle intervient une discipline imposée, cette application est beaucoup plus difficile et plus lente à réaliser dans l'ensemble d'un pays comme la France, dans les centres urbains et dans les communes rurales. Aussi, pour diverses raisons, à savoir, d'une part les entraves mises par les détracteurs des méthodes d'immunisation à l'exécution des Lois et Règlements édictés à dater de 1938 et, d'autre part la guerre qui avait désorganisé les Services d'hygiène et de prophylaxie, la vaccination antidiphtérique ne devait atteindre un important développement qu'à partir de 1945. Ce développement s'est traduit par une diminution de plus en plus forte de la morbidité et de la mortalité par diphtérie.

C'est ainsi que, comme le montrent les statistiques épidémiologiques, la morbidité diphtérique qui était chaque année, en France, avant 1924, de plusieurs dizaines de milliers de cas est tombée à 2 514 cas en 1953; à 1525 cas en 1956; à 1234 cas en 1959. La mortalité par diphtérie s'est trouvée, de même, progressivement réduite ainsi qu'en témoignent les nombres du tableau I.

TABLEAU I.

Mortalité annuelle par diphtérie dans la France entière.

Avant 1924	3 000 décès (moyenne annuelle)
En 1946	1 996 »
» 1949	306 »
» 1952	114 »
» 1955	82 »
» 1958	43 »
» 1959	41 »

Donc la mortalité due à la diphtérie est passée en France, par l'usage de la vaccination anatoxique, de 1996 décès en 1946 à 41 décès en 1959.

Il y a 70 ans, la diphtérie faisait, à Paris, 1500 victimes par an, aujourd'hui elle n'en fait pratiquement plus.

A peine avions-nous jeté en 1923, les bases de l'immunisation active contre la diphtérie au moyen de l'anatoxine, à peine les résultats des essais initiaux pratiqués en France à la fin de 1923 et au début de 1924, étaient-ils connus que la méthode pénétra à l'étranger, en premier lieu au Canada et aux États-Unis.

Au Canada, c'est tout au début de l'année 1925 que la lutte contre la diphtérie, à l'aide de l'anatoxine, est entreprise par Fitz-Gerald et ses collaborateurs. « Il a fallu attendre 1925, ont écrit ceux-ci, pour que l'accord général se fasse, entre les hygiénistes du Canada, sur un agent convenable d'immunisation. En cette année-là, à la suite des travaux de Ramon, l'anatoxine diphtérique préparée par les « Laboratoires Connaught » de l'Université de Toronto, était distribuée dans tout le Canada » ([2]). Les résultats ne tardèrent pas à affirmer la valeur de la méthode. Ils sont relevés dans le tableau II qui donne les statistiques de morbidité et de mortalité diphtériques ([3]), d'une part dans l'ensemble du Canada, d'autre part dans la ville de Toronto.

TABLEAU II.

Morbidité et mortalité diphtériques.

Ensemble du Canada.			*Ville de Toronto.*		
Années.	Cas.	Décès.	Années.	Cas.	Décès.
1921............	13 239	1 297	1920............	2 256	224
1943............	2 084	287	1929............	1 022	65
1948............	898	139	1934............	22	0
1953............	131	15	1940............	21	0
1958............	66	6	1948............	0	0
1959............	37	0	1958............	0	0

Ainsi, aujourd'hui on ne meurt plus de diphtérie ni à Toronto, ni dans l'ensemble du Canada, grâce à la vaccination par l'anatoxine diphtérique, grâce aussi aux campagnes de vaccination bien organisées, d'abord à partir de 1930 par le « Comité de l'anatoxine de Toronto », puis par la « Ligue canadienne de Santé » qui tient, chaque année, depuis 1942, la « Semaine nationale d'immunisation ».

Aux États-Unis, de même qu'au Canada, la méthode de vaccination par l'anatoxine diphtérique fut importée de France en 1924.

William H. Park (Directeur des Services d'Hygiène de la ville de New York), auteur lui-même d'un procédé de vaccination contre la diphtérie au moyen d'un mélange de toxine et d'antitoxine diphtériques, n'a pas hésité à l'abandonner pour adopter la méthode de vaccination anatoxique. Il écrivait en 1937 : « Dès 1924, Zingher et moi reconnaissions la supériorité de l'anatoxine de Ramon sur le mélange de toxine et d'antitoxine. Nous basions cette supériorité sur le fait que l'anatoxine est :

1° plus stable; 2° plus facile à préparer; 3° inoffensive si elle est incidemment congelée; 4° plus efficace; 5° non sensibilisante » (4). De son côté, Zingher avait déclaré en 1925 : « L'anatoxine diphtérique est une préparation idéale pour l'immunisation active contre la diphtérie » (5). Sous de tels auspices, la vaccination prit rapidement son essor et porta progressivement ses fruits aux États-Unis ainsi que le montre le tableau III.

TABLEAU III.

Morbidité et mortalité diphtériques.

Au États-Unis.			*A New York.*		
Années.	Cas.	Décès.	Années.	Cas.	Décès.
Avant 1925.......	100 000	15 000	Avant 1920.......	15 000	1 200
En 1940.......	?	1 457	En 1930.......	2 794	198
» 1953.......	2 355	156	» 1940.......	386	10
» 1955.......	1 984	150	» 1950.......	72	2
» 1957.......	1 211	81	» 1952.......	15	1
» 1959.......	934	60	» 1954.......	?	1

Sous l'influence de la vaccination par l'anatoxine, la morbidité diphtérique tombe aux États-Unis de plus de 100 000 cas (moyenne annuelle) avant 1925 à 934 en 1959 et la mortalité de 15 000 décès par an (malgré la sérothérapie pourtant bien appliquée) avant 1925 à 60 en 1959. A New York, on enregistrait 1200 décès (moyenne annuelle) par diphtérie avant 1920 et un seul en 1954.

Dans le *Royaume-Uni*, dans un rapport publié en 1953 (6), il était mentionné : « Commencée seulement en 1941, la campagne nationale de vaccination antidiphtérique, bien que tardive (la France, le Canada et les États-Unis nous ont précédés dans la généralisation de la vaccination) a eu des résultats extrêmement satisfaisants », cela grâce aux efforts déployés par les Organisations médicales et les Services d'hygiène fortement appuyés par les Pouvoirs publics. Les statistiques que nous reproduisons dans le tableau IV prouvent à l'évidence que la morbidité et la mortalité diphtériques n'ont cessé de diminuer en Grande-Bretagne, à dater de 1942, à mesure que s'accroissait le pourcentage des sujets vaccinés.

TABLEAU IV.

Morbidité et mortalité diphtériques.

En Angleterre et dans le pays de Galles.			*En Écosse.*		
Années.	Cas.	Décès.	Années.	Cas.	Décès.
1941............	50 797	2 641	1941............	12 395	518
1946............	11 986	472	1946............	3 922	91
1951............	699	32	1949............	333	14
1954............	173	9	1954............	?	1
1957............	37	6	1955............	?	0
1959............	102	0			

Ainsi, tandis qu'en 1941, avant le début de l'application de la vaccination, la diphtérie avait provoqué, en Angleterre, 2 641 décès (en dépit de la sérothérapie), par contre en 1959 on ne signalait aucun décès. Les mêmes faits ont été observés en Écosse.

En *Allemagne*, si quelques essais de vaccination avaient été pratiqués avant la IIe guerre mondiale, celle-ci les avait interrompus. La vaccination n'avait vraiment pris son essor qu'en 1946. A partir de cette date et à mesure que l'application de la vaccination par l'anatoxine diphtérique s'est développée, l'effet s'en est fait sentir à la fois sur la morbidité et sur la mortalité par diphtérie, ainsi qu'en témoigne le tableau V.

TABLEAU V.

Morbidité et mortalité diphtériques dans la République Fédérale allemande.

Années.	Cas.	Décès.	Années.	Cas.	Décès.
1946	142 788	7 776	1956	8 232	127
1950	40 584	924	1958	5 117	70
1953	18 342	277	1959	3 467	57

D'après ce tableau, si en 1946 il y avait en Allemagne 142 788 cas de diphtérie et 7 776 décès dus à cette maladie, en 1959, après treize ans d'application systématique de la vaccination au moyen de l'anatoxine diphtérique, la morbidité annuelle est tombée à 3 467 cas et la mortalité à 57 décès.

Au *Danemark*, grâce aux campagnes de vaccination anatoxique énergiquement poursuivies, la diphtérie a disparu. Depuis 1956 jusqu'en 1959, il y a eu un seul cas de diphtérie.

Il en est de même en *Suède* où l'on a enregistré seulement un cas de diphtérie en 1958, aucun en 1959 et un cas en 1960.

Dans la *plupart des grandes villes d'Amérique du Nord et d'Europe*, où la vaccination au moyen de l'anatoxine a été particulièrement bien exécutée, la mortalité diphtérique est devenue, au cours de ces dernières années, nulle ou presque. Il en est ainsi à Toronto, New York, Chicago, Pittsburgh, Londres, Paris, Copenhague, Stockholm, etc.

On doit noter encore que dans l'*Armée française*, la diphtérie qui y sévissait à l'état endémique a disparu sous l'effet de la vaccination par l'anatoxine diphtérique associée à l'anatoxine tétanique et au vaccin antityphoparatyphoïdique ([7]).

Dans une publication ultérieure ([8]), nous aurons l'occasion de présenter quelques remarques et considérations complémentaires. Nous insisterons tout spécialement, afin que l'application de la vaccination par l'anatoxine diphtérique qui, depuis trente ans, a déjà permis d'épargner des centaines de milliers de vies humaines, soit poursuivie systématiquement et sans désemparer, selon les règles et prescriptions qui ont donné toutes les preuves de leur efficacité, sous peine de voir réapparaître la diphtérie épidémique avec son cortège de souffrances et de deuils.

Ainsi qu'il ressort de l'ensemble des résultats qui viennent d'être relatés, ce qu'aucun des très nombreux moyens utilisés durant des siècles (y compris le plus récent d'entre eux, la sérothérapie) n'avait pu réaliser, à savoir la réduction considérable de la morbidité diphtérique et la diminution concomitante de la mortalité due à cette maladie, la vaccination à l'aide de l'anatoxine diphtérique, mise en évidence en France en 1923, l'a accompli en très peu de temps, avec le plus grand succès.

(*) Séance du 4 septembre 1961.

(1) On les trouvera énumérées dans notre Ouvrage : *Quarante années de Recherches et de Travaux*, Paris, 1957, et dans un autre Ouvrage en préparation : *Trente années de luttes et d'efforts pour assurer le succès des vaccinations anatoxiques et des vaccinations associées.*

(2) J. G. FITZ-GERALD, D. T. FRASER, H. B. MC KINNON et MARY A. ROSS, *The Lancet*, 1938, p. 391; J. G. Fitz-Gerald avait fait connaître les premiers résultats obtenus au Canada in *Annales Inst. Pasteur*, 42, 1928, p. 1089.

(3) Nous devons ces statistiques et la plupart de celles qui vont suivre à l'obligeance du Docteur Dorolle, directeur général adjoint de l'Organisation mondiale de la Santé et du Docteur Logan, directeur du Service des statistiques.

(4) WILLIAM HALLOCK PARK, *The Journ. of the Amer. Med. Assoc.*, 109, nº 21, 1937, p. 1681.

(5) ABRAHAM ZINGHER, *Proc. of the Soc. for Exp. Biol. and Med.*, 1925, p. 162.

(6) *The Lancet*, nº 6777, 1953, p. 125.

(7) *Voir* notre étude récente, dans la *Revue des Corps de Santé des Armées*, 1, nº 6, 1960, p. 762 à 842.

(8) Dans une Revue médicale.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

CALCUL MATRICIEL. — *Sur la meilleure approximation d'une matrice donnée par une matrice singulière.* Note (*) de M. **Pierre Franck**, présentée par M. Joseph Pérès.

Expression simple d'une minorante de la distance minimale d'une matrice donnée à une matrice singulière. Condition suffisante pour que cette minorante soit atteinte.

Dans ce qui suit, le symbole [ ] désignera une norme ([1]) de vecteurs sur C^n (ou R^n) et $\| \ \|$ désignera la norme de matrices d'ordre n à coefficients complexes ou réels (espaces $\mathcal{G}^n$ et $\mathcal{M}^n$), associée à la norme de vecteurs par la formule

$$\| M \| = \max_{\substack{\lambda \in C^n \\ (\text{resp. } R^n) \\ \lambda \neq 0}} \frac{[M\lambda]}{[\lambda]}.$$

Un vecteur λ pour lequel ce maximum est atteint sera dit *témoin* de la matrice M.

L'étude de la meilleure approximation d'une matrice donnée par une matrice singulière de même ordre, qui joue un rôle important dans la notion de conditionnement d'un système linéaire ([2]) conduit au théorème suivant :

Théorème. — *La distance minimale d'une matrice* $A \in \mathcal{G}^n$ *(resp.* $\mathcal{M}^n$*) à une matrice singulière variable* $\alpha \in \mathcal{G}^n$ *(resp.* $\mathcal{M}^n$*) au sens de la norme précédente est supérieure ou égale à* $1/\|A^{-1}\|$. *Pour que l'égalité ait lieu, il suffit qu'il existe un vecteur propre* μ *de* A *tel que le vecteur* $A\mu$ *soit témoin de* A^{-1} *et, pour le domaine réel, que la valeur propre associée soit, en outre, réelle.*

Démonstration. — On a, dans tous les cas (domaine réel et complexe) par définition

$$\| A - \alpha \| = \max_{\substack{\lambda \in C^n \\ (\text{resp. } R^n)}} \frac{[(A - \alpha)\lambda]}{[\lambda]},$$

donc $\forall \mu (\neq 0) \in C^n$ (resp. R^n) :

$$\| A - \alpha \| \geq \frac{[(A - \alpha)\mu]}{[\mu]}.$$

Choisissons $\mu (\neq 0)$ tel que $\alpha\mu = 0$, ce qui est possible, α étant singulière. Il vient

$$(1) \qquad \| A - \alpha \| \geq \frac{[A\mu]}{[\mu]} \geq \min \frac{[A\lambda]}{[\lambda]} = \frac{1}{\|A^{-1}\|},$$

d'où l'on déduit

$$\min \| A - \alpha \| \geqq \frac{1}{\| A^{-1} \|},$$

ce qui démontre la première partie du théorème.

Pour démontrer l'égalité stricte moyennant les hypothèses faites, observons qu'il suffit de trouver une matrice singulière α_0 telle que dans (1) les inégalités soient remplacées par des égalités, c'est-à-dire vérifiant

$$\max \frac{[(A-\alpha_0)\lambda]}{[\lambda]} = \frac{[(A-\alpha_0)\mu]}{[\mu]} = \frac{[A\mu]}{[\mu]} = \frac{[\xi]}{[A^{-1}\xi]} = \frac{1}{\| A^{-1} \|},$$

où ξ désigne un témoin de A^{-1}, avec $\mu = A^{-1}\xi$.

On voit facilement que ces égalités sont satisfaites en prenant $\alpha_0 = A - kI$ (k étant la valeur propre associée au vecteur propre $\mu = A^{-1}\xi$, vérifiant les conditions de l'énoncé; k est la valeur propre de A la plus petite en valeur absolue).

Dans l'énoncé du théorème, on peut remplacer la condition : *Il existe un vecteur propre* μ *de* A *tel que le vecteur* $A\mu$ *soit témoin de* A^{-1} par la suivante : *La valeur propre k de* A *qui est la plus petite en valeur absolue vérifie la condition*

$$\forall \lambda, \quad |k| \leqq \frac{[A\lambda]}{[\lambda]}.$$

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) Ce mot est pris au sens de Houn holver (J. A. C. M. vol. 5-3-205).

(2) *Voir* J.-L. Rigal, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 506.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une généralisation d'un théorème de Schur.* Note (*) de M. **Bogdan Bajšanski**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Les théorèmes relatifs aux transformations linéaires des suites du type de Toeplitz-Schur sont étendus aux espaces dits saturés (définition 1).

Soit S l'espace vectoriel des suites $\mathbf{x} = \{x_n\}$, et $\leqq$ la relation d'ordre définie par $\mathbf{x} \leqq \mathbf{y} \Leftrightarrow |x_n| \leqq |y_n|$ pour tout n. Y est dite une partie cofinale de $X \subseteq S$, si pour tout $\mathbf{x} \in X$ il existe un $\mathbf{y} \in Y$ tel que $\mathbf{x} < \mathbf{y}$. En généralisant un théorème classique de Schur ([1]) et des théorèmes de I. Heller ([2]) et de Bajšanski-Karamata ([3]), Mlle M. Vuilleumier ([4]) a démontré, à quelques modifications près, le théorème suivant :

Soit

$$\mathbf{a} = \{a_n\}, \qquad a_n = \sum_k |a_{n,k}| < \infty \qquad \textit{pour tout } n, \tag{1}$$

et V *un sous-espace de* S *qui contient une chaîne cofinale dénombrable. Pour que la matrice* $[a_{n,k}]$ *transforme toute suite bornée en une suite de* V, *il faut et il suffit que* $\mathbf{a} \in V$.

En introduisant la notion d'espace saturé, on montre dans la présente Note, que le théorème cité reste valable pour ces espaces et que les espaces à chaîne cofinale dénombrable n'en sont qu'un cas particulier. De plus, nous avons obtenu cette généralisation en appliquant simplement le théorème de Schur qui donne les conditions nécessaires pour qu'une matrice transforme toute suite bornée dans une suite convergeant vers zéro.

Définition 1. — *Un sous-espace* V *de* S *sera dit espace saturé si de* $\mathbf{z} \notin V$ *il découle qu'une au moins des deux conditions suivantes est satisfaite :*

(i) *Il existe un nombre naturel* i_0 *tel que pour tout* $\mathbf{x} \in V$, $|z_{i_0}| > |x_{i_0}|$;

(ii) *Il existe une suite infinie strictement croissante* $\{n_i\}$ *de nombres naturels telle que pour tout* $\mathbf{x} \in V$ *il existe un nombre naturel* $i(\mathbf{x})$ *tel que* $|z_{n_i}| > |x_{n_i}|$ *pour tout* $i \geqq i(\mathbf{x})$.

L'intersection d'une famille quelconque d'espaces saturés est un espace saturé.

Définition 2. — *Le plus petit espace saturé contenant un ensemble* $X \subseteq S$ *sera dit saturation de* X *et sera désigné par* Z (X).

Il est évident que $A \subseteq B \Rightarrow Z(A) \subseteq Z(B)$.

Théorème 1. — *Soit* L *l'image par la matrice* $[a_{n,k}]$ *de l'espace des suites bornées, et* $\mathbf{a}$ *définie par* (1). *Alors,* $Z(L) = Z(\mathbf{a})$.

Démonstration. — (i) $L \subseteq Z(\mathbf{a})$ parce que $\mathbf{x} < K\mathbf{a} \Rightarrow \mathbf{x} \in Z(\mathbf{a})$. (ii) $\mathbf{a} \in Z(L)$. Supposons que $\mathbf{a} \notin Z(L)$; alors :

a. D'après (i), il existe un nombre naturel i_0 tel que pour tout $\mathbf{x} \in Z(L)$ et *a fortiori* pour tout $\mathbf{x} \in L$,

$$|a_{i_0}| > |x_{i_0}|, \tag{2}$$

d'où il résulte que $x_{i_0} = 0$ pour tout $\mathbf{x} \in L$ (car, L étant un espace vectoriel, il contient $n\mathbf{x}$ quel que soit le nombre naturel n et quel que soit $\mathbf{x} \in L$). Il s'ensuit que pour toute suite bornée $\mathbf{y}$ on aura $\sum_k a_{i_0,k} y_k = 0$. En posant

$$y_k = \begin{cases} 0, & k \neq j, \\ 1, & k = j, \end{cases}$$

on obtient $a_{i_0 j} = 0$, d'où, j étant arbitraire, $a_{i_0} = 0$, ce qui contredit (2).

b. D'après (ii), il existe une suite n_i telle que pour tout $\mathbf{x} \in Z(L)$, et *a fortiori* pour tout $\mathbf{x} \in L$, il existe un $i(\mathbf{x})$ tel que

$$|a_{n_i}| > |x_{n_i}| \qquad \text{pour tout } i \geqq i(\mathbf{x}).$$

Cela signifie qu'à toute suite bornée $\mathbf{y}$ on peut associer un nombre naturel $i(\mathbf{y})$ tel que

$$a_{n_i} > \left| \sum_k a_{n_i,k} y_k \right| \qquad \text{pour } i \geqq i(\mathbf{y}).$$

En posant

$$b_{i,k} = \frac{a_{n_i,k}}{a_{n_i}},$$

cette dernière inégalité signifie que pour toute suite bornée $\mathbf{y}$,

$$\limsup_{i=\infty} \left| \sum_k b_{i,k} y_k \right| \leqq 1,$$

ce qui est en contradiction avec

$$\sum_k |b_{i,k}| = 1,$$

d'après le théorème cité de Schur.

THÉORÈME 2. — *Pour que la matrice* $[a_{n,k}]$ *transforme toute suite bornée en une suite de l'espace saturé* P, *il faut et il suffit que* $\mathbf{a} \in P$.

Démonstration. — La condition est suffisante, car

$$L \subseteq Z(L) = Z(\mathbf{a}) \subseteq Z(P) = P.$$

La condition est nécessaire, car

$$\mathbf{a} \in Z(\mathbf{a}) = Z(L) \subseteq Z(P) = P.$$

THÉORÈME 3. — *Tout espace* V *à chaîne cofinale dénombrable* C *est un espace saturé. Il existe des espaces saturés qui ne contiennent aucune chaîne cofinale dénombrable.*

Démonstration. — *a.* Sans restreindre la généralité, on peut supposer que, quel que soit un nombre naturel k, il existe $\mathbf{x} \in V$ tel que $x_k \neq 0$, et que tous les termes de toutes les suites $\mathbf{x}^i \in C$ sont non nuls. Alors, de $\mathbf{z} \notin V$ il découle que la relation $\mathbf{z} < \mathbf{x}$ n'est jamais vraie quel que

soit $\mathbf{x}^i \in C$. Il s'ensuit que $\mathbf{x}^i$ définit un ensemble non vide N_i de nombres naturels de la manière suivante :

$$n \in N_i \Leftrightarrow |z_n| > x_n^i.$$

Évidemment, $N_i \supset N_{i+1}$ pour tout i. Aussi, d'après les suppositions faites sur V et sur C et d'après le fait que V est un espace vectoriel, les ensembles N_i sont tous infinis.

Soit n_i le plus petit nombre de N_i tel que $n_i > n_{i-1}$, $(n_1 > 0)$. La suite n_i est alors une suite infinie strictement croissante de nombres naturels telle que pour tout $\mathbf{y} \in C$, et donc aussi pour tout $\mathbf{y} \in V$, il existe un $i(\mathbf{y})$ tel que

$$|z_{n_i}| > |y_{n_i}| \quad \text{pour } i \geqq i(\mathbf{y}),$$

C. Q. F. D.

b. L'espace des suites convergeant vers zéro est un espace saturé mais il ne contient pas de chaîne cofinale dénombrable.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) J. SCHUR, *J. reine angew. Math.*, 151, 1921, p. 79-111.

(2) I. HELLER, *Contribution à la théorie des séries divergentes*, (*Thèse, Genève*, 1950).

(3) B. BAJŠANSKI et J. KARAMATA, *Publications de l'Institut mathématique de l'Académie Serbe des Sciences*, 14, 1960, p. 109-114.

(4) M. VUILLEUMIER, *Comptes rendus* 252, 1961, p. 497.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la réductivité de certaines algèbres d'automorphismes.* Note (*) de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Théorèmes de réductivité pour les algèbres d'automorphismes de variétés différentiables compactes munies de structures respectivement symplectiques, cosymplectiques ou de contact, étudiées par P. Libermann [1] et par D. C. Spencer et J. W. Gray.

Les variétés envisagées ici, nécessairement orientables, sont supposées C^∞ [2].

1. *a.* Sur une variété V_{2n}, une *structure symplectique* est définie par une 2-forme F fermée, partout de rang $2n$. Sur V_{2n}, $\eta = (1/n!)F^n$ définit un élément de volume. A chaque champ de vecteurs X de V_{2n} correspond une 1-forme $\xi = i(X)F$. Nous définissons ainsi un isomorphisme μ du K-module des champs de vecteurs sur le K-module des 1-formes. On en déduit un isomorphisme (encore noté μ) entre le module des p-tenseurs antisymétriques contravariants et le module des p-formes. Soit $\tilde{\star}$ l'opérateur d'adjonction symplectique [1] qui à toute p-forme α fait correspondre la $(2n-p)$-forme $\tilde{\star}\alpha = i(\bar{\mu}^1(\alpha))\eta$, Λ l'opérateur sur les formes défini par $\Lambda = i((\bar{\mu}^1 F))$. *Si α est une 1-forme, on a*

$$(1)\qquad \tilde{\star}\Lambda\, d\alpha = d\tilde{\star}\alpha.$$

b. Pour que X définisse un automorphisme infinitésimal symplectique, il faut et il suffit que $\xi = \mu(X)$ soit *fermée*. Soit L_s l'algèbre de Lie infinie des automorphismes symplectiques, L_s^0 la sous-algèbre des vecteurs *dont l'image par μ est homologue à* 0. A chaque élément de L_s^0 correspond une fonction à valeurs réelles, définie à une constante additive près. Si X, $Y \in L_s$, on sait que $\mu([X, Y]) = d(i(X\wedge Y)F)$ et à $[X, Y]$ correspond la fonction

$$(2)\qquad i(X\wedge Y)F = \Lambda(\xi\wedge\eta) \qquad [\xi = \mu(X),\ \eta = \mu(Y)],$$

L_s^0 est un idéal de L_s tel que L_s/L_s^0 soit abélien [1].

c. Supposons V_{2n} *compacte.* Si X, $Y \in L_s^0$, on a $\mu(X) = df$, $\mu(Y) = dg$, où f, g satisfont la condition N. Au crochet $[X, Y]$ correspond, d'après (1) et (2), le crochet de Poisson :

$$(f, g) = \Lambda(df\wedge dg) = \Lambda\, d(f\, dg).$$

Ainsi L_s^0 est isomorphe à l'algèbre de Lie définie sur l'espace M par le crochet de Poisson. Introduisons sur L_s^0 le produit scalaire

$$(3)\qquad A(X, Y) = \int_{V_{2n}} fg\,\eta \qquad (X, Y\in L_s^0).$$

Si $Z \in L_s$ et si $\zeta = \mu(Z)$, on a

$$A([Z, X], Y) + A(X, [Z, Y]) = \int_{V_{2n}} A\{\zeta \wedge d(fg)\}\eta = 0$$

d'après (1), et le produit scalaire A est *invariant* par $\mathrm{ad}(L_s)$.

THÉORÈME 1. — *Si* K_s *est une algèbre de Lie de dimension finie d'automorphismes d'une variété symplectique compacte* V_{2n} *et si* $K_s^0 = K_s \cap L_s^0$, $\mathrm{ad}(K_s)$ *agissant sur l'idéal* K_s^0 *définit une représentation complètement réductible;* K_s^0 *est réductif. Si* K_s^0 *est transitif sur* V_{2n}, *il est semi-simple.*

2. *a.* Sur une variété V_{2n+1}, une *structure presque cosymplectique* [$1 \times \mathrm{Sp}(n, R)$-structure] est définie par une 1-forme ω et une 2-forme F telles que $\eta = (1/n!)\,\omega \wedge F^n$ soit partout non nulle. $\omega = 0$ définit un champ Π de $2n$-plans (horizontaux). Il existe un champ de vecteurs E bien déterminé [3] tel que $i(E)F = 0$, $i(E)\omega = 1$. Tout champ X de vecteurs s'écrit :

$$(4) \qquad X = fE + HX,$$

où HX est horizontal et $f = i(X)\omega$. Une forme *semi-basique* α est telle que $i(E)\alpha = 0$; elle est *basique* si, en outre, elle est invariante par E. L'application $\mu : HX \rightarrow \xi = i(HX)F$ est un isomorphisme du module des vecteurs horizontaux sur le module des 1-formes semi-basiques. Parmi les variétés presque cosymplectiques deux cas particuliers sont intéressants :

b. V_{2n+1} est dite *cosymplectique* si ω et F sont *fermées*. Pour que (4) soit une transformation infinitésimale cosymplectique (t. i. c.), il faut et il suffit que $f = \mathrm{Cte}$ et que $\xi = \mu(HX)$ soit fermée. Soit L_c l'algèbre des t. i. c., L_h l'algèbre des t. i. c. horizontales (elle ne diffère de L_c que par le générateur E du centre de L_c), L_h^0 l'algèbre des vecteurs horizontaux invariants par E et dont l'image par μ est homologue à 0; μ définit un isomorphisme du K'-module des vecteurs horizontaux invariants par E sur le K'-module des 1-formes basiques (K' est ici l'anneau des fonctions basiques). Si $X \in L_h^0$, $\xi = \mu(X) = df$, où $f \in K'$.

c. Supposons V_{2n+1} *compacte* (tous ses nombres de Betti sont $\neq 0$). Un raisonnement identique à celui du paragraphe 1 permet d'introduire sur L_h^0 un produit scalaire invariant par $\mathrm{ad}(L_c)$.

THÉORÈME 2. — *Si* K_c *est une algèbre de dimension finie contenant* E *de t. i. c. d'une variété cosymplectique compacte,* K_h *l'algèbre correspondante des t. i. c. horizontales et si* $K_h^0 = K_h \cap L_h^0$, $\mathrm{ad}(K_c)$ *agissant sur l'idéal* K_h^0 *définit une représentation complètement réductible;* K_h^0 *est réductif. Si* K_h^0 *est transitif, il est semi-simple.*

3. *a.* V_{2n+1} presque cosymplectique, admet une *structure pfaffienne* si $F = d\omega$; $\omega = 0$ définit une *structure de contact* Π subordonnée à la structure pfaffienne. Soit L_p l'algèbre des automorphismes de la structure

pfaffienne. L'algèbre L_Π des automorphismes de la structure de contact peut être définie par l'isomorphisme entre espaces

$$\lambda: \ X \in L_\Pi \to f = i(X)\,\omega \in K, \qquad \lambda^{-1}: \ f \in K \to X = fE + \bar{\mu}^{1}\{(i(E)\,df)\,\omega - df\}.$$

Pour que $X \in L_p$, il faut et il suffit que f soit basique. Au crochet sur L_Π correspond par λ le crochet sur K([4])

$$(5) \qquad [f, g] = \{f, g\} + f i(E)\,dg - g i(E)\,df,$$

où la parenthèse de Jacobi est définie par

$$(6) \qquad \{f, g\}\,\eta = \frac{1}{(n-1)!}\,df \wedge dg \wedge \omega \wedge d\omega^{n-1}.$$

b. Supposons V_{2n+1} *compacte* et introduisons sur L_Π le produit scalaire $B(X, Y) = \int_{V_{2n+1}} fg\,\eta$. En différentiant $\alpha = f\,dg \wedge \omega \wedge d\omega^{n-1}$, on déduit de (5) et (6) que B est invariant par ad L_p.

THÉORÈME 3. — *Si* K_Π *est une algèbre de dimension finie d'automorphismes d'une structure de contact d'une variété* V_{2n+1} *compacte et si* $K_p = K_\Pi \cap L_p$, *l'algèbre* K_p *est réductive dans* K_Π. *En particulier, elle est réductive.*

(*) Séance du 18 septembre 1961.

([1]) P. LIBERMANN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1114 et *Colloque de Géométrie différentielle globale*, Bruxelles, 1958, p. 37-59. Nous utilisons ici les principaux résultats de cet auteur; nos notations sont très proches des siennes. En particulier, i désigne le produit intérieur. *Voir* aussi LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 855.

([2]) K désigne l'anneau des fonctions à valeurs réelles sur la variété V_m. Si V_m est compacte et munie d'un élément de volume η, M est l'espace des fonctions f satisfaisant la condition de normalisation

$$(N) \qquad \int_{V_m} f\eta = 0.$$

([3]) G. REEB, *Mém. Acad. Roy. Belgique*, 27, 1952, p. 33.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Réponse de la couche limite (supposée laminaire) et de la force de frottement unitaire sur une plaque plane indéfinie aux fluctuations du courant (étude expérimentale).* Note (*) de M. **Ambarish Ghosh**, présentée par M. Joseph Pérès.

J'ai exposé dans une précédente Note [1] une méthode de calcul de la force de frottement unitaire agissant sur une plaque plane effectuant des oscillations de translation de faible amplitude dans son plan, au sein d'un écoulement parallèle à la plaque. On peut représenter ces oscillations par l'équation

$$x = a \sin \omega t$$

dans le système d'axes de coordonnées déjà précisé [1].

D'après les expressions déjà données pour la force de frottement unitaire pour $\omega x/U_0$ petit, d'une part, et $\omega x/U_0$ grand d'autre part, l'expression de la force de frottement totale sur une plaque de hauteur h et de longueur l telle que $\omega l/U_0 > 1$ s'écrit :

$$(1) \qquad 2\int_0^l \tau_0 h\, dx + f_2 \frac{dx}{dt} + f'_2 \frac{d^2x}{dt^2},$$

où

$$(2) \qquad f_2 = \frac{2h\varepsilon}{a\omega}\alpha_0\mu\frac{U_0^2}{\sqrt{\nu\omega}}\left[3 + \frac{2}{5}\frac{b}{\alpha_0} - \frac{2}{9}\frac{d}{\alpha_0} - \frac{1}{\sqrt{2}\,\alpha_0} + \frac{45\alpha_0}{512}\frac{1}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}\,\alpha_0}\frac{\omega l}{U_0} - \frac{45\alpha_0}{512}\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{U_0}{\omega l}\right)^2\right]$$

et

$$(2\ bis) \qquad f'_2 = \frac{2h\varepsilon}{a\omega^2}\alpha_0\mu\frac{U_0^2}{\sqrt{\nu\mu}}\left[\frac{2}{3}\frac{a}{\alpha_0} - \frac{2}{7}\frac{c}{\alpha_0} + \frac{2}{11}\frac{e}{\alpha_0} - \frac{1}{\sqrt{2}\,\alpha_0} - \frac{5}{8} - \frac{45\alpha_0}{2\sqrt{2}.512} + \frac{1}{\sqrt{2}\,\alpha_0}\frac{\omega l}{U_0} + \frac{5}{8}\sqrt{\frac{U_0}{\omega l}} + \frac{45\alpha_0}{2\sqrt{2}.512}\left(\frac{U_0}{\omega l}\right)^2\right].$$

Dans le cas particulier de la plaque plane oscillant au sein d'un fluide au repos, l'expression de la force de frottement totale s'écrit :

$$(3) \qquad f_1 \frac{dx}{dt} + f'_1 \frac{d^2x}{dt^2},$$

où

$$(4) \qquad f_1 = \frac{2}{\sqrt{2}}\rho\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}\,\omega h l \qquad \text{et} \qquad f'_1 = \frac{2}{\sqrt{2}}\rho\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}\,hl.$$

Nous avons tenté la vérification expérimentale des expressions ci-dessus en utilisant un canal rectangulaire hydrodynamique (à surface libre), de façon à obtenir des forces de frottement non négligeables, même pour une plaque de faibles dimensions et pour de faibles vitesses de l'écoulement

général. La plaque est constituée par un rectangle de duralumin de faible épaisseur, maintenu dans le courant par une suspension convenable, qui permet, d'une part, d'imprimer à la plaque un mouvement oscillatoire de faible amplitude, d'autre part, de mesurer la force agissant sur la plaque.

La résultante des forces agissant sur la plaque de masse M, a pour expression à un facteur constant près :

$$(5)\qquad \left[(M+f'_2)^2+\left(\frac{f_2}{\omega}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}\sin(\omega t-\varphi_2)\approx(M+f'_2)\sin(\omega t-\varphi_2)$$

où

$$(6)\qquad \operatorname{tg}\varphi_2=\frac{f_2}{M+f'_2}\,\frac{1}{\omega}\approx\frac{f_2}{M\omega}$$

lorsque la plaque oscille dans un fluide animé d'un mouvement uniforme parallèle à son plan, et

$$(7)\qquad \left[(M+f'_1)^2+\left(\frac{f_1}{\omega}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}\sin(\omega t-\varphi_1)\approx(M+f'_1)\sin(\omega t-\varphi_1)$$

où

$$(8)\qquad \operatorname{tg}\varphi_1=\frac{f_1}{M+f'_1}\,\frac{1}{\omega}\approx\frac{f_1}{M\omega}$$

lorsque la plaque oscille dans un fluide au repos.

Le montage expérimental se prête bien à la mesure de $\varphi_2-\varphi_1$, d'où l'on peut déduire avec une bonne approximation la valeur de f_2-f_1 ou plutôt du coefficient $(f_2-f_1)/\rho U_0 h (\nu/\omega)^{1/2}$ en fonction de $U_0 l/\nu$. Mais on n'obtient un bon accord entre la valeur théorique et constante de ce coefficient, déduite des expressions de f_2 et f_1 données plus haut, et la valeur moyenne déduite de la mesure de $\varphi_2-\varphi_1$, que si l'on s'efforce de simuler dans le montage expérimental, les conditions aux limites du calcul théorique. Il suffit pour cela de placer à l'aval de la plaque d'étude, une plaque rectangulaire en tandem, qui la prolonge en quelque sorte, sans toutefois la toucher, (afin de ne pas nuire à la précision de la mesure de la force sur la plaque amont), et qui bien entendu participe au mouvement de la plaque amont.

Pour une plaque d'étude de caractéristiques suivantes : $h=12$ cm; $l=3$ cm; épaisseur maximale, 0,5 cm; bords d'attaque et de fuite tranchants; pour une plaque auxiliaire de caractéristiques suivantes $h=12$ cm; $l=4$ cm; épaisseur maximale, 0,8 cm; bords tranchants; le jeu entre les deux plaques étant pris égal à 0,4 mm; pour une hauteur de la surface libre au dessus du fond du canal égale à 11,5 cm et pour différentes valeurs de ω comprises entre 10 et 50 et diverses valeurs de U_0 entre 10 et 80 cm/s, la valeur numérique du coefficient est égale en moyenne à 0,41 tandis que la valeur théorique est égale à 0,42. Par contre on trouve expérimenta-

lement pour ce même coefficient 0,65, lorsque les essais sont effectués avec la plaque d'étude *seule*.

Le bon accord ainsi constaté entre la théorie et l'expérience prouve que l'influence de certains facteurs, tels que : effets de sol et effets de la surface libre, est négligeable dans le cas présent (l'extrémité inférieure des plaques est distante de 2 cm du fond du canal).

On peut, de la détermination expérimentale de la différence des amplitudes des deux forces (5) et (7), déduire la différence $f'_2 - f'_1$. Malheureusement f'_2 et f'_1 sont peu différents en raison de la prépondérance inévitable des effets de l'inertie sur ceux du frottement, de sorte que le présent montage ne se prête pas en ce qui concerne la force de frottement elle-même, à une confrontation fructueuse entre l'expérience et la théorie.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1243.

(2) Les valeurs numériques des constantes apparaissant dans ces expressions ont été données dans la précédente Note (*loc. cit.*).

(*Institut de Mécanique des Fluides de l'Université d'Aix-Marseille.*)

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Détermination expérimentale du coefficient local de convection de chaleur et de la température athermane locale à la surface d'un corps cylindrique à tête hémisphérique, placé sous diverses incidences dans la tuyère d'une soufflerie supersonique à rafales.* Note (*) de MM. **Jacques Valensi** et **Marcel Behar**, présentée par M. Maurice Roy.

La méthode exposée par les auteurs dans une Note précédente [1] a été appliquée au cas d'un corps cylindrique à tête hémisphérique, placé sous incidence variant de 4 en 4° de 0 à 28° inclus, dans la tuyère horizontale d'une soufflerie froide à rafales, $M = 3{,}88$.

La section droite de la tuyère est rectangulaire 8×16 cm² et le modèle présente une longueur totale de 80 mm pour un diamètre de 34 mm.

Avant d'effectuer les mesures thermiques, il a été procédé à un certain nombre d'essais préliminaires destinés à apporter des renseignements sur la configuration de l'écoulement : examens strioscopiques, détermination de la distribution de la pression à la surface du modèle, détermination des frontières des régions de séparation par la méthode du film d'huile.

On a ainsi vérifié, en particulier, qu'aucun effet de paroi n'intéressait l'écoulement autour de la maquette, et qu'on n'observait pas non plus

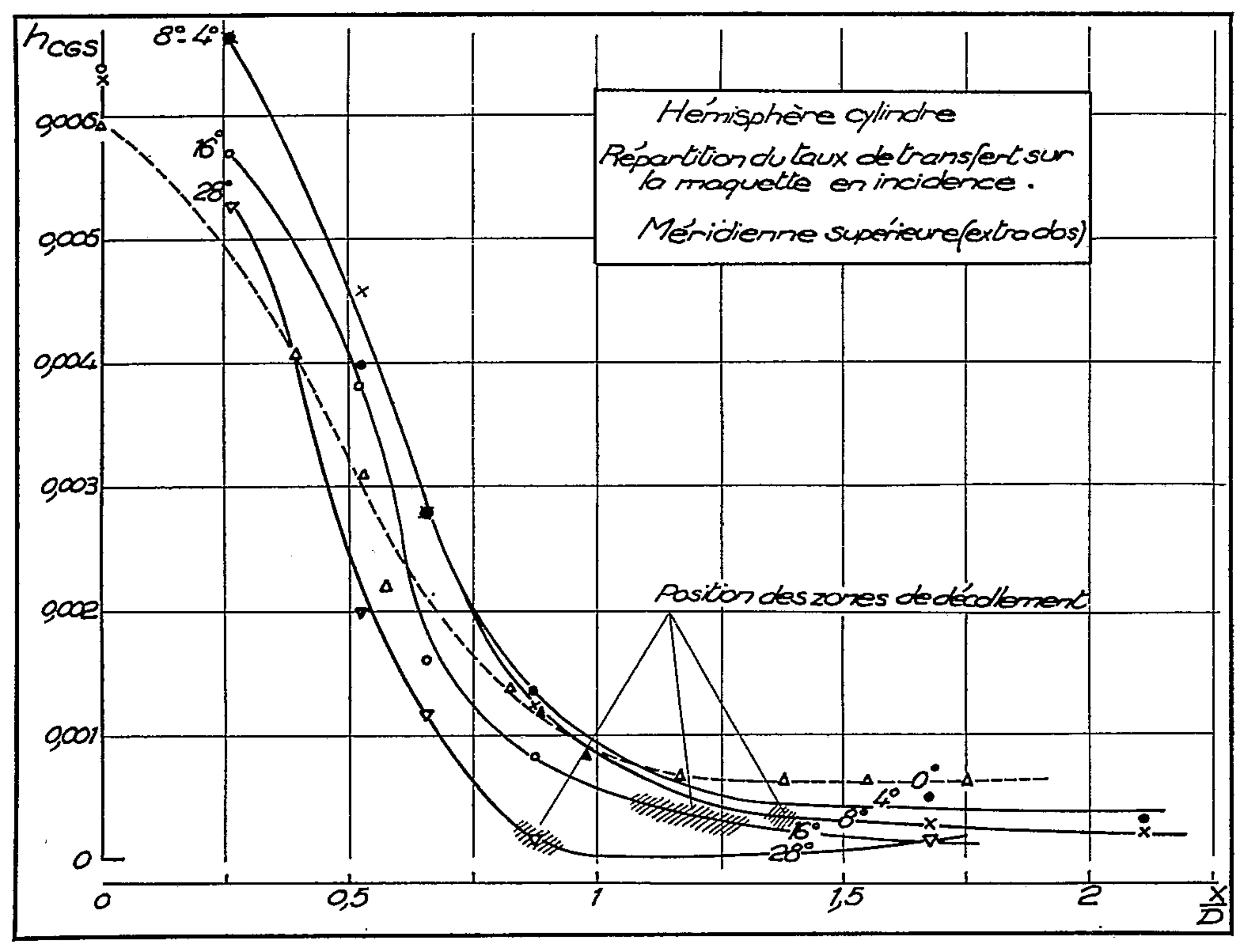


Fig. 1.

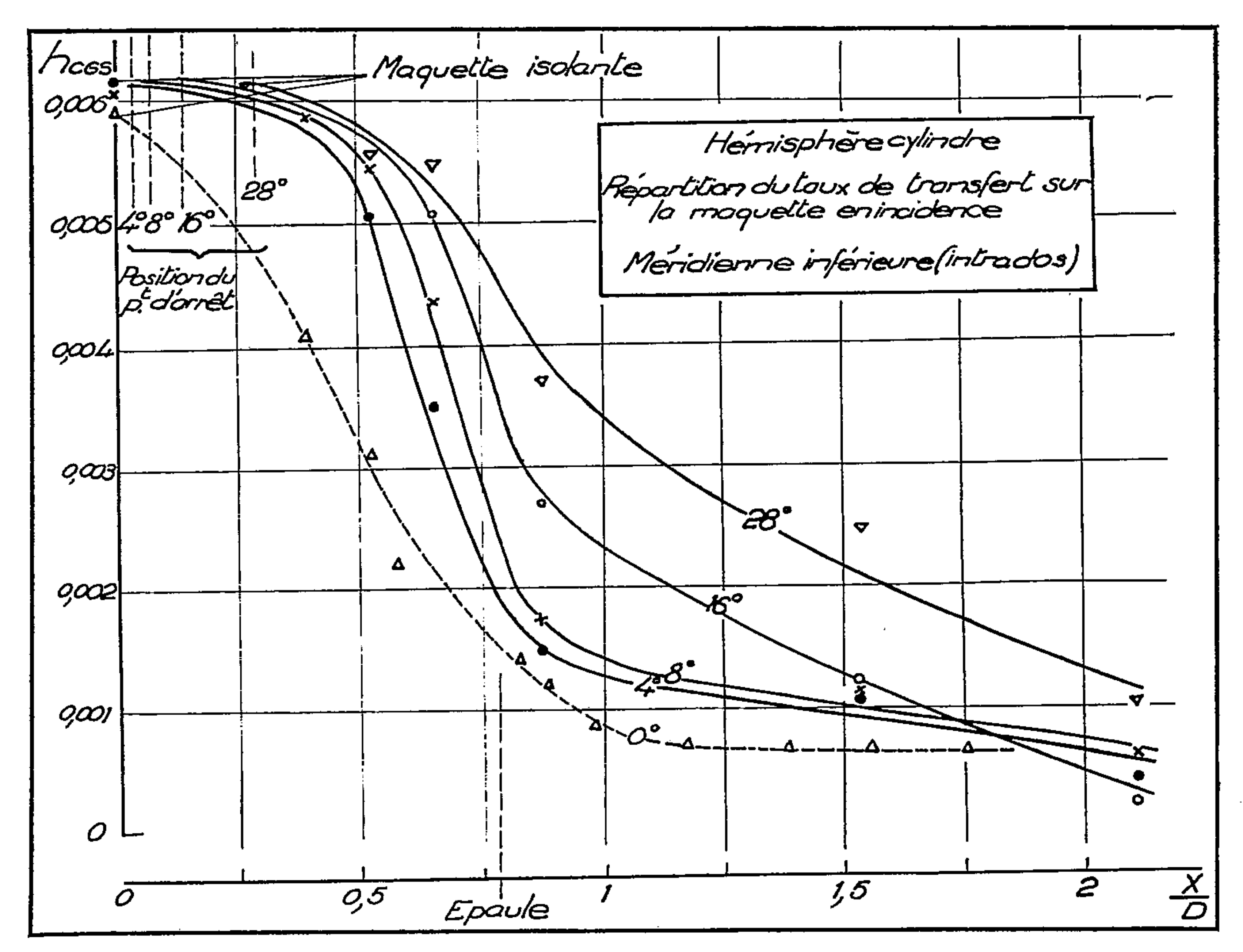

hcss
Maquette isolante
Hémisphère cylindre
Répartition du taux de transfert sur la maquette en incidence
Méridienne inférieure (intrados)
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0
4° 8° 16°
28°
Position du p.t d'arrêt
28°
16°
4° 8°
0°
0
0,5
Epaule
1
1,5
2
X/D

Fig. 2.

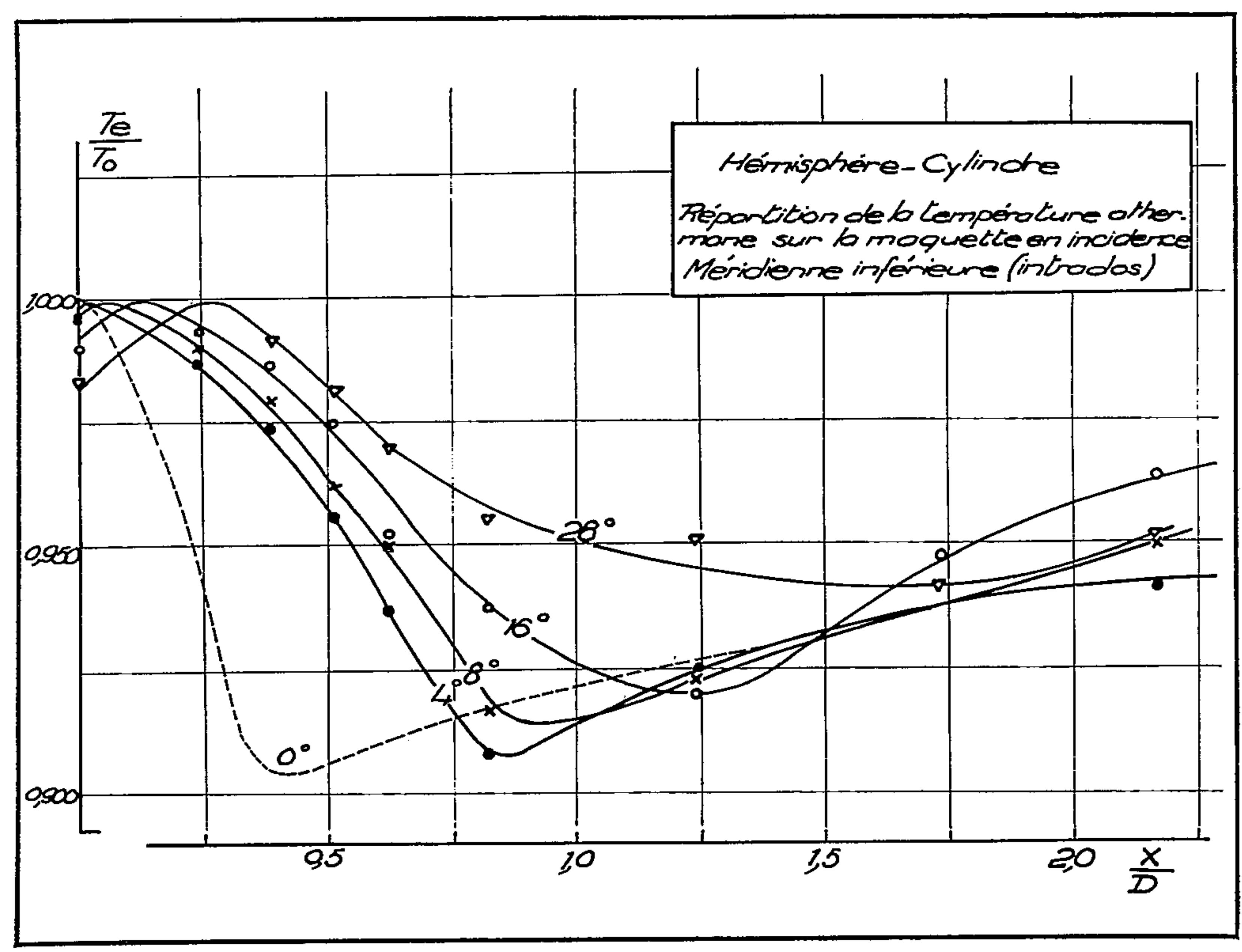

Te/To
Hémisphère - Cylindre
Répartition de la température athermane sur la maquette en incidence
Méridienne inférieure (intrados)
1,000
0,950
0,900
28°
16°
4° 8°
0°
0,5
1,0
1,5
2,0
X/D

Fig. 3.

de blocage. En outre, les remarques suivantes ont été faites. La frontière de la zone de décollement aux fortes incidences, sur la méridienne située dans le plan de symétrie vertical de l'écoulement, correspond à un minimum dans la distribution de la pression le long de cette méridienne; la pression dans les régions de décollement demeure sensiblement uniforme. Le point d'arrêt coïncide aux erreurs d'expériences près ($0^{\circ},5$) avec un maximum dans la distribution de la pression le long de la même méridienne, et avec l'impact du prolongement de la ligne de courant de l'écoulement potentiel, traversant l'onde de tête au point où la tangente à cette onde de choc est normale à l'écoulement non perturbé.

Des résultats concernant les mesures thermiques effectuées sont donnés dans les figures 1, 2 et 3 où l'on a conservé les symboles de la précédente Note. Les figures 1 et 2 montrent la distribution, pour les diverses incidences, du coefficient de convection à température constante, exprimé en unités C. G. S., le long de la courbe méridienne du plan de symétrie de l'écoulement, extrados et intrados respectivement. La figure 3 montre pour l'intrados sur la même méridienne, la distribution de la température d'équilibre réduite, T_e/T_0.

Pour les stations, placées à chaque incidence, au voisinage immédiat du point d'arrêt correspondant, le h indiqué sur les courbes correspond au h mesuré sur les maquettes isolantes. Partout ailleurs h a été évalué suivant la méthode exposée dans la Note précédente.

On a représenté sur les différentes courbes, d'une part le point correspondant au point d'arrêt de l'écoulement potentiel, d'autre part les limites approximatives de la région de décollement (pour l'extrados).

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 70.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur les maximums singulièrement élevés de l'activité solaire.* Note (*) de M. **Jean Xanthakis**, présentée par M. André Danjon.

Dans un Mémoire précédent ([1]), j'ai signalé que le cycle solaire n° 9 (1843-1855) présente un maximum de valeurs moyennes mensuelles et annuelles des nombres de Wolf très élevés par rapport au temps d'ascension correspondant.

En effet, pour ce cycle, les maximums R_m et $[R_m]$ des valeurs moyennes mensuelles et annuelles des nombres relatifs s'écartent très sensiblement de ceux qu'on trouve par les relations proposées ([2])

$$(1) \qquad R_m = P_R + X_R, \qquad [R_m] = [P_R],$$

où

$$(2) \qquad \begin{cases} P_R = 77 + 13{,}6\,(T_R - 6{,}3)^2, \qquad X_R = 25 \sin(N - 4{,}5)\dfrac{2\pi}{8}, \\ [P_R] = 64 + 12{,}5\,(T_R - 5{,}8)^2; \end{cases}$$

T_R étant le temps d'ascension et N le numéro des cycles solaires.

Il est vrai que le cycle n° 9 présente trois minimums mensuels du même ordre, à trois dates différentes, auxquelles correspondent trois valeurs du temps d'ascension comme suit :

Date du minimum.	R.	Date du maximum.	R_m.	$[R_m]$.	T_R.
1843. Février	3,5				4,7
1843. Septembre	4,2	1847. Octobre	180,4	1 243	4,1
1844. Juin	3,7				3,3

A ces trois valeurs du temps d'ascension correspondent les valeurs ci-dessous de R_m et $[R_m]$ calculées à l'aide de (1) et (2)

T_R.	R_m^{cal}.	$[R_m]^{cal}$.
4,7	102,1	79,2
4,1	132,2	100,1
3,3	189,8	142,1

Ainsi, en prenant comme date du minimum celle de février 1843 qui a été adoptée par le centre de Zurich, on trouve que les différences $R_m^{obs} - R_m^{cal}$, $[R_m]^{obs} - [R_m]^{cal}$ s'élèvent à 78,3, 45,1 nombres de Wolf respectivement, qui sont 20 fois plus grandes que l'écart type correspondant.

La même chose se constate pour les valeurs adoucies R_m^* et $[R_m^*]$ données par M. Waldmeier ([3]).

En outre, les données des observations sur R_m et $[R_m]$, d'une part, et sur A_m et $[A_m]$ des aires des taches, d'autre part, pour le cycle courant n° 19, dont les temps d'ascension sont $T_R = 3{,}3$ ans, $T_A = 3{,}2$ ans respec-

tivement, montrent que les valeurs observées sont beaucoup plus élevées que les valeurs calculées, les différences obs — cal étant les mêmes avec celles qu'on a trouvées pour le cycle n° 9. Ainsi, pour les cycles n°s 9 et 19 l'activité solaire en ce qui concerne les nombres de Wolf et des aires des taches, semble augmenter brusquement d'une quantité donnée par le terme

$$8,4\,Y : \ R_m, \qquad 5,3\,Y : \ [R_m], \qquad 95\,Y : \ A_m, \qquad 60\,Y : \ [A_m],$$

où

$$Y = \frac{N-i}{10-(N-i)}\, e^{(N-i)-9}, \tag{3}$$

N étant le numéro des cycles solaires et i un indice qui prend les valeurs :

$$i = 0 \quad \text{pour} \quad N = 1 \sim 9,$$
$$i = 10 \quad \text{»} \quad N = 10 \sim 19,$$
$$i = 20 \quad \text{»} \quad N = 20 \sim 29.$$

Tableau I.

Cycle n°	T_R an.	R_m cal.	R_m obs.	R_m o–c.	$[R_m]$ cal.	$[R_m]$ obs.	$[R_m]$ o–c.	T_A an.	A_m cal.	A_m obs.	A_m o–c.	$[A_m]$ cal.	$[A_m]$ obs.	$[A_m]$ o–c.
7...	6,7	104,9	107,1	+ 2,2	73,7	71,0	— 2,7	-	-	-	-	-	-	-
8...	3,5	205,2	206,2	+ 1,0	138,0	138,3	+ 0,1	-	-	-	-	-	-	-
9...	4,7	177,7	180,4	+ 2,7	126,9	124,3	— 2,6	-	-	-	-	-	-	-
10...	4,2	114,9	116,7	+ 1,8	96,0	95,7	— 0,3	-	-	-	-	-	-	-
11...	3,3	176,3	176,0	— 0,3	142,1	139,1	— 3,0	-	-	-	-	-	-	-
12...	5,4	78,4	83,8	+ 5,4	66,0	63,7	— 2,3	4,9	2 068	2 066	— 2	1 245	1 154	— 91
13...	4,6	125,9	129,2	+ 3,3	82,0	84,9	+ 2,9	4,6	2 385	2 340	— 45	1 367	1 464	+ 97
14...	5,8	103,5	108,2	+ 4,7	64,0	62,0	— 2,0	5,8	2 390	2 453	+ 63	1 137	1 082	— 55
15...	4,2	160,2	154,5	— 5,7	91,1	103,9	+ 7,8	4,2	2 925	2 978	+ 53	1 597	1 537	— 60
16...	5,0	110,2	98,0	—12,2	72,4	77,8	+ 5,4	5,0	2 397	2 213	—184	1 217	1 390	+173
17...	3,9	148,3	145,1	— 3,2	110,8	114,4	+ 3,6	3,6	3 441	3 363	+ 20	2 106	2 074	— 82
18...	3,1	205,2	201,3	— 3,9	163,2	151,6	—11,6	3,1	4 022	3 950	— 72	2 715	2 637	— 78
19...	3,3	251,9	253,8	+ 1,9	190,1	190,2	+ 0,1	3,2	4 502	4 524	+ 22	3 035	-	-

Ainsi, les données des observations pour les cycles n°s 9, 19 et probablement pour le cycle du n° 0, imposent l'addition aux relations proposées (2) d'un terme de la forme (3) représentant l'augmentation brusque de l'activité solaire qui prend lieu probablement à un intervalle de temps égal à dix cycles solaires.

Le tableau I donne les valeurs observées et calculées des $R_m\,[R_m]$, A_m et $[A_m]$ pour les cycles solaires n°s 7 jusqu'à 19.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(¹) J. Xanthakis, *The areas of sunspots in the two sun hemispheres* (*Mémoires de l'Académie d'Athènes*, 24, n° 1, 1958).

(²) J. Xanthakis, *Ann. Astrophys.*, 22, 1959, p. 855-876.

(³) M. Waldmeier, *Ergebnisse une probleme der Sonnenforschung*, Leipzig, 1955.

(*Académie d'Athènes.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Constructions d'atmosphères-modèles. Cas non gris.* Note (*) de M. **Paul Feautrier**, présentée par M. André Danjon.

1. Pour une atmosphère plane-parallèle en équilibre hydrostatique, le flux et l'intensité moyenne monochromatiques sont donnés par les formules bien connues de Milne. Posons pour simplifier l'écriture

$$G_n(t) = \begin{cases} E_n(t) & \text{si } t > 0, \\ (-1)^{n-1} E_n(-t) & \text{si } t < 0. \end{cases}$$

Les formules de Milne donnent par intégration par partie :

$$(1)\quad \begin{cases} F_\nu(\tau_\nu(p)) = 2E_3(\tau_\nu(p))\, S_\nu(0) + 2\displaystyle\int_{p'=0}^{\infty} G_3(\tau_\nu(p') - \tau_\nu(p))\, d(S_\nu(p')), \\ \bar{I}_\nu(\tau_\nu(p)) = S_\nu(p) - \dfrac{1}{2} E_2(\tau_\nu(p))\, S_\nu(0) + \dfrac{1}{2}\displaystyle\int_{p'=0}^{\infty} G_2(\tau_\nu(p') - \tau_\nu(p))\, d(S_\nu(p')). \end{cases}$$

De plus, à l'équilibre thermique local on a $S_\nu = B_\nu(T)$ (fonction de Planck), et, si l'équilibre radiatif est réalisé :

$$(2)\quad \begin{cases} \displaystyle\int_0^{\infty} F_\nu(p)\, d\nu = F, \\ \displaystyle\int_0^{\infty} \varkappa_\nu(\bar{I}_\nu - B_\nu\, d\nu) = 0. \end{cases}$$

2. On peut introduire la valeur de $B_\nu(T)$ dans (1), intervertir l'ordre des intégrations en ν et p' dans les formules (2), puis effectuer le changement de variable :

$$x = \frac{h\nu}{kT(p')}$$

qui met en évidence la fonction source intégrée :

$$b(p') = \left[\frac{T(p')}{T_e}\right]^4.$$

Il vient

$$(3.1)\quad \gamma_3(p)\, b(0) + \int_{p'=0}^{\infty} g_3(p, p')\, d(b(p')) = 1,$$

$$(3.2)\quad -\gamma_2(p)\, b(0) + \int_{p'=0}^{\infty} g_2(p, p')\, d(b(p')) = 0;$$

où

$$(3.3)\quad g_3(p, p') = \frac{15}{4\pi^4}\int_0^{\infty} 2E_3(\tau_\nu(p') - \tau_\nu(p))\, \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}\, dx, \qquad \nu = \frac{kT(p')}{h} x$$

est la « moyenne de Rosseland de $2E_3(\tau'_\nu - \tau_\nu)$ ».

De même,

$$(3.4)\quad \gamma_3(p) = \frac{15}{\pi^4}\int_0^{\infty} E_3(\tau_\nu(p))\, \frac{x^3}{e^x - 1}\, dx, \qquad \nu = \frac{kT(0)}{h} x$$

est la « moyenne-Planck de $2E_3(\tau_\nu)$ ».

De même, g_2 est la moyenne de Rosseland de $\varkappa_\nu E_2(\tau'_\nu - \tau_\nu)$; γ_2 est la moyenne-Planck de $\varkappa_\nu E_2(\tau_\nu)$.

Donnons à p la valeur o; on tire de (3.2) la valeur de b (o) :

$$(4) \qquad b(0) = \int_{p'=0}^{\infty} \left[\frac{g_2(p, p')}{\gamma_2(p)}\right]_{p=0} d(b(p')).$$

(Il faut en effet prendre quelques précautions, car $\varkappa_\nu$ tend vers zéro à la surface, donc aussi g_2 et γ_2. Mais le rapport entre crochets reste toujours fini et a une limite facile à calculer.)

Reportant (4) dans (3.1), on trouve

$$(5) \qquad \int_{p=0}^{\infty} \left\{ g_3(p, p') + \gamma_2(p) \left[\frac{g_2(p, p')}{\gamma_2(p)}\right]_{p=0} \right\} d(b(p')) = 1.$$

3. L'équation (5) se résoud par itération. Connaissant une solution de $n^{\text{ième}}$ approximation, on calcule les $\tau_\nu^{(n)}$ par intégration numérique de

$$d\tau_\nu^{(n)} = \frac{\varkappa_\nu(p, T^{(n)}(p))}{g} dp,$$

puis les différentes moyennes par intégrations numériques des formules (3.3), (3.4), etc. On en déduit le noyau de (5) qu'on résoud en remplaçant cette équation intégrale par un système d'équations linéaires. On en tire $b^{(n+1)}(p) - b^{(n+1)}(0)$; puis $b^{(n+1)}(0)$ par la formule (4), et enfin $b^{(n+1)}(p)$, puis

$$T^{(n+1)}(p) = T_e \sqrt[4]{b^{(n+1)}(p)}.$$

Des essais préliminaires sur un coefficient d'absorption simplifié (échelon) ont montré que la méthode converge très vite (stabilité de 10^{-4} en huit itérations). La seule difficulté est la résolution de (5). La précision sur la constance du flux est la même que celle des formules d'intégration utilisée pour remplacer (5) par un système linéaire. C'est pourquoi on doit utiliser un très grand nombre de points (de l'ordre de 50) si l'on veut sur b une précision de l'ordre de 10^{-3}. Un tel travail, où $\varkappa_\nu$ serait un coefficient réaliste, est hors de la portée d'un ordinateur I. B. M. 650.

La méthode peut être très facilement modifiée pour tenir compte de la pression de radiation et de la diffusion par les électrons libres, qui n'introduisent que des calculs supplémentaires.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Contribution à l'étude de l'erreur dans l'intégration numérique des trajectoires paraxiales en Optique électronique des systèmes de révolution.* Note (*) de Mlle **Renée Lapeyre**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Établissement de formules particulièrement adaptées au cas où la fonction $f(x)$ est analytiquement connue, donnant une valeur approchée de l'erreur de troncature sur un pas lorsqu'on intègre numériquement l'équation différentielle des trajectoires paraxiales par la méthode de Runge-Kutta.

Dans une Note précédente [1] à laquelle nous nous référons pour les notations, nous avons établi des formules permettant de calculer une valeur approchée de l'erreur résultant de l'intégration numérique d'une équation différentielle du type :

$$y'' + f(x)y = 0$$

par la méthode de Runge-Kutta. Ces formules particulièrement intéressantes dans le cas où la fonction $f(x)$ est tabulée exigent cependant deux intégrations pour la connaissance de l'erreur de troncature.

C'est pourquoi nous nous proposons ici de donner d'autres expressions approchées de cette erreur, calculables à chaque pas.

Rappelons que la méthode de résolution numérique adoptée [2] consiste à remplacer la fonction cherchée ainsi que sa dérivée par des développements limités approchés; en particulier, à l'ordre $q = 2$ et pour les formules (1) :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} x_{n1} &= x_n + h,\\ y_{n1} &= y_n + hy'_n,\\ y_{n+1} &= y_n + hy'_n + \frac{h^2}{6}(2y''_n + y''_{n1}),\\ y'_{n+1} &= y'_n + h(y''_n + y''_{n1}),\end{aligned}\right.$$

on obtient en se limitant aux premiers termes :

$$y_{n+1} = y_n + hy'_n + \frac{h^2}{2!}y''_n + \frac{h^3}{3!}y'''_n + \frac{h^4}{12}(f''_n y_n + 2f'_n y'_n),$$

$$y'_{n+1} = y'_n + hy''_n + \frac{h^2}{2!}y'''_n + \frac{h^3}{4}(f''_n y_n + 2f'_n y'_n).$$

Développons $y_n(x)$ et $y'_n(x)$ en série de Taylor au voisinage de x_n, on a

$$y_n(x_{n+1}) = y_n + hy'_n + \frac{h^2}{2!}y''_n + \frac{h^3}{3!}y'''_n + \frac{h^4}{4!}y^{(4)}_n,$$

$$y'_n(x_{n+1}) = y'_n + hy''_n + \frac{h^2}{2!}y'''_n + \frac{h^3}{3!}y^{(4)}_n.$$

Par suite, les erreurs de troncature sur un pas peuvent être définies de façon approchée par

$$(2)\quad \begin{cases} \varepsilon_{n+1} = \dfrac{h^4}{24}(f_n y''_n - 2f'_n y'_n - f''_n y_n), \\ \varepsilon^\star_{n+1} = \dfrac{h^3}{12}(2f_n y''_n - 2f'_n y'_n - f''_n y_n). \end{cases}$$

D'une façon plus générale, si l'on conserve tous les termes dans les différents développements considérés, on obtient successivement :

$$\begin{cases} y_{n+1} = y_n + hy'_n + \dfrac{h^2}{2!}y''_n + \dfrac{h^3}{3!}y'''_n + \dfrac{h^2}{6}(f_{n+1} - f_n)(y_n + hy'_n) - \dfrac{h^3}{6}f'_n y_n, \\ y'_{n+1} = y'_n + hy''_n + \dfrac{h^2}{2!}y'''_n + \dfrac{h^2}{2}(f_{n+1} - f_n)(y_n + hy'_n) - \dfrac{h^2}{2}f'_n y_n; \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_n(x_{n+1}) = y_n + hy'_n + \dfrac{h^2}{2!}y''_n + \dfrac{h^3}{3!}y'''_n + \dfrac{h^4}{4!}y^{(4)}(\xi), \\ y'_n(x_{n+1}) = y'_n + hy''_n + \dfrac{h^2}{2!}y'''_n + \dfrac{h^3}{3!}y^{(4)}(\xi); \end{cases}$$

avec

$$x_n \leqq \xi \leqq x_{n+1};$$

d'où l'erreur de troncature sur un pas :

$$(3)\quad \begin{cases} \varepsilon_n(x_{n+1}) = \dfrac{h^4}{4!}[(f'' + f^2)y + 2f'y']_{x=\xi} - \left[\dfrac{h^2}{6}(f_{n+1} - f_n)(y_n + hy'_n) - \dfrac{h^3}{6}f'_n y_n\right], \\ \varepsilon^\star_n(x_{n+1}) = \dfrac{h^3}{3!}[(f'' + f^2)y + 2f'y']_{x=\xi} - \left[\dfrac{h}{2}(f_{n+1} - f_n)(y_n + hy'_n) - \dfrac{h^2}{2}f'_n y_n\right]. \end{cases}$$

A partir des expressions (2) ou (3) et en appliquant les formules (4) de propagation de l'erreur ([2])

$$(4)\quad \begin{cases} \eta_{n+1} = e_n\left(1 - \dfrac{h^2}{2}f_n + \dfrac{h^4}{24}f_n^2\right) + e^\star_n h\left(1 - \dfrac{h^2}{6}f_n\right), \\ \eta^\star_{n+1} = -e_n h f_n\left(1 - \dfrac{h^2}{6}f_n + \dfrac{h^4}{96}f_n^2\right) + e^\star_n\left(1 - \dfrac{h^2}{3}f_n + \dfrac{h^4}{24}f_n^2\right), \end{cases}$$

on calcule ensuite celle-ci en un point quelconque de l'intervalle d'intégration en tenant compte des relations

$$e_{n+1} = \varepsilon_{n+1} + \eta_{n+1}, \qquad e^\star_{n+1} = \varepsilon^\star_{n+1} + \eta^\star_{n+1};$$

avec

$$e_1 = \varepsilon_1, \qquad e^\star_1 = \varepsilon^\star_1.$$

Nous avons expérimenté ces formules sur l'exemple numérique

$$y'' + \frac{3}{(1+x^2)^2}y = 0, \qquad \text{avec} \quad x_0 = 0, \quad y_0 = 1, \quad y'_0 = 0, \quad h = 0{,}01.$$

Dans le tableau ci-après nous comparons successivement l'erreur $e_n(x)$ déterminée à partir de la connaissance de la solution exacte avec les

erreurs calculées e_n à l'aide des formules (2) et (4), (3) et (4), avec $\xi = x_n$, puis $\xi = x_{n+1}$.

		$10^7 e_n$.				$10^7 e_n^*$.		
		Formules	Formules (3) et (4).			Formules	Formules (3) et (4).	
x.	$10^7 e(x)$.	(2) et (4).	$\xi = x_n$.	$\xi = x_{n+1}$.	$10^7 e^*(x)$.	(2) et (4).	$\xi = x_n$.	$\xi = x_{n+1}$.
0,0	000	000	000	000	000	000	000	000
0,1	002	002	002	002	053	052	053	049
0,2	010	010	010	009	117	116	120	106
0,3	025	025	026	023	199	197	205	179
0,4	050	049	051	045	293	291	301	266
0,5	084	083	086	076	388	386	397	357
0,6	127	126	130	116	473	471	482	440
0,7	177	177	182	164	540	538	548	509
0,8	234	233	239	217	589	587	595	559
0,9	294	293	300	275	619	617	623	591
1,0	357	356	363	235	633	631	636	609

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3431.

(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 679.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Absorption d'un rayonnement électromagnétique (infrarouge) par le jet d'un « chalumeau à plasma ».* Note (*) de MM. **Joseph Chapelle, François Cabannes, Alassane Sy** et Mme **Christiane Cabannes**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Le but des auteurs est de déterminer certaines propriétés du jet d'un « chalumeau à plasma » en étudiant l'absorption des ondes électromagnétiques de fréquence voisine de la fréquence plasma qui se situe dans l'infrarouge.

On observe dans un chalumeau à plasma, des densités électroniques élevées (de l'ordre de 10^{17} cm^{-3}) de sorte que le jet de plasma doit réfléchir les ondes centimétriques et millimétriques, et qu'il ne peut être transparent ou faiblement absorbant qu'aux ondes électromagnétiques de plus grandes fréquences, c'est-à-dire infrarouges.

Si l'on considère une onde électromagnétique plane, monochromatique, de fréquence $\omega/2\pi$ traversant un plasma infini de densité électronique uniforme, et si l'on admet que l'onde électromagnétique n'interagit qu'avec les électrons libres, le plasma se comporte comme un milieu ayant un indice de réfraction complexe :

$$\eta = \eta_r - j\chi = \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\nu_c^2 + \omega^2} - j\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu_c^2}\frac{\nu_c}{\omega}}$$

η_r, indice réel de réfraction; χ, indice d'extinction; ν_c, fréquence de collision; $\omega_p/2\pi$, fréquence plasma, avec $\omega_p/2\pi = 1/2\pi\,(n_e l^2/m\varepsilon_0)^{1/2}$, n_e étant la densité électronique (dans le système C. G. S., $\omega_p/2\pi = 8{,}97.10^3 n_e^{1/2}$).

Dans le cas de nos expériences : $\omega_p/\omega < 0{,}3$, $\nu_c/\omega < 0{,}02$ et l'on peut écrire

$$\chi = \frac{1}{2}\frac{\nu_c}{\omega}\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 = \frac{1}{2}\frac{\nu_c}{\omega}\left(\frac{\lambda}{\lambda_p}\right)^2,$$

λ, longueur d'onde de l'onde électromagnétique; λ_p, longueur d'onde relative à la fréquence plasma.

Il est commode d'introduire la profondeur de pénétration d relative aux intensités, on a

$$\frac{1}{d} = 2\frac{\omega}{c}\chi,$$

soit dans le cas de nos expériences :

$$d = \left(\frac{\lambda_p}{\lambda}\right)^2 \frac{c}{\nu_c} \qquad \text{avec} \quad c = 3.10^{10}\ \text{cm/s}.$$

Production et caractéristiques du jet. — Le jet est produit à l'aide d'un générateur de jet de plasma assez classique, constitué d'une cathode en tungstène et d'une anode annulaire en cuivre présentant un orifice de 5 mm de diamètre. L'intensité du courant est 260 A, et la différence de potentiel

aux bornes est voisine de 30 V. Le gaz utilisé est l'argon; on y ajoute une faible proportion d'hydrogène (environ 0,5 %) pour des mesures de densité électronique. La stabilité du jet dépend du centrage des électrodes et peut être très bonne; la durée du jet n'est limitée en principe que par la capacité de la bouteille d'argon qui l'alimente; le débit d'argon adopté est 1,1 l/s.

Mesure du coefficient d'absorption. — Nous avons utilisé un spectromètre Perkin-Elmer 12 C, dont nous disposions [1] qui nous a permis d'étudier l'absorption jusqu'à une longueur d'onde égale à 38 μ.

Nous ne nous sommes intéressés qu'à l'absorption continue décelable au-delà de 5 μ, où l'on n'observe d'ailleurs aucune raie.

La largeur du faisceau lumineux dans le plasma est de l'ordre de 1,5 mm et sa hauteur est de 12 mm.

On s'assure en déplaçant le plasma qu'il intercepte complètement le faisceau, et l'on a ainsi une valeur approximative du diamètre de la zone absorbante du jet : Ø = 2 mm; la hauteur du jet est supérieure à 12 mm.

On mesure d'abord l'intensité incidente I_0, puis l'intensité I transmise par le plasma.

A partir de 30 μ on doit tenir compte de la lumière parasite des longueurs d'onde inférieures; l'intensité I′ de celle-ci est déterminée à chaque mesure en interposant une lame de ClNa de 5 mm d'épaisseur absorbant toutes les longueurs d'onde supérieures à 20 μ (le plasma n'absorbe pratiquement pas la lumière parasite).

Résultats expérimentaux. — En appelant Φ l'épaisseur de plasma traversée, on a

$$I - I' = (I_0 - I')\, e^{-\frac{\Phi}{d}}.$$

Le tableau ci-dessous reproduit les valeurs expérimentales.

λ (μ).	I_0 valeur relative.	I valeur relative.	I′ valeur relative.	$\frac{d}{\Phi} = \mathrm{Log}\,\frac{I_0 - I'}{I - I'}$.	$\frac{d\lambda^2}{\Phi}$.
15,1	90	80	0	8,5	1930
20	75	61	0	4,85	1940
24,4	95	67	0	2,86	1710
29,5	94	60	6	2,04	1820
32,3	93	60	18	1,73	1800
35	92	64	31	1,62	1980
37,5	94	78	62	1,37	1930

On vérifie que $d\lambda^2/\Phi$ est constant, confirmant que l'absorption à ces longueurs d'onde est produite par les électrons libres du plasma.

Détermination de la densité électronique et de la fréquence plasma. — Nous n'avons pas pu travailler à des longueurs d'onde supérieures à 38 μ, et atteindre la fréquence plasma; mais nous avons déterminé la densité électronique à mi-hauteur de la colonne de plasma en mesurant l'élargissement de la raie H_β par effet Stark.

On vérifie que l'introduction de l'hydrogène ne perturbe pas le jet de plasma.

La densité électronique moyenne est $n_e = 7{,}6.10^{16}\ \text{cm}^{-3}$, ce qui correspond à

$$\frac{\omega_p}{2\pi} = 2{,}5.10^{12}\ \text{s}^{-1} \qquad \text{et} \qquad \lambda_p = 120\ \mu.$$

Détermination de la fréquence de collision. — La fréquence de collision ν_c est calculée à partir de la valeur moyenne de $d\lambda^2/\Phi$ avec $\varnothing = 2$ mm. On trouve $\nu_c = 1{,}2.10^{12}\ \text{s}^{-1}$.

Calcul de la résistivité électrique moyenne du plasma. — La résistivité ρ est reliée à la fréquence de collision (2) par la formule $\rho = m_e c^2 \nu_c / n_e e^2$.

En utilisant la valeur expérimentale $\nu_c = 1{,}2.10^{12}\ \text{s}^{-1}$ on trouve $\rho = 0{,}055\ \Omega.\text{cm}$.

La résistivité ρ, peut être calculée directement dans l'hypothèse du gaz de Lorentz (2)

$$\rho = \frac{\pi^{\frac{3}{2}} m^{\frac{1}{2}} e^2 c^2 \operatorname{Log} \Lambda}{2(2kT)^{\frac{3}{2}} \gamma_E}, \qquad \Lambda = \frac{h}{p_0} = \frac{3}{2l^3}\left(\frac{k^3 T^3}{\pi n_e}\right)^{\frac{1}{2}};$$

T, température du plasma;

h, distance de Debye;

p_0, paramètre d'impact moyen;

γ_E, terme tenant compte des rencontres électrons-électrons qui est égal dans le cas d'un gaz ionisé à 0,582.

La température peut être déterminée à partir de la densité électronique en supposant l'équilibre thermique réalisé, on trouve $T = 12\,300^\circ\text{K}$ et $\rho = 0{,}02\ \Omega.\text{cm}$.

Conclusion. — Dans un grand nombre de plasmas pour lesquels n_e est de l'ordre de 10^{10} à $10^{14}\ \text{cm}^{-3}$, plasmas qu'on peut appeler « peu denses », la fréquence plasma tombe dans le domaine des ondes centimétriques ou millimétriques, et un grand nombre d'études sont poursuivies sur ces plasmas à l'aide de ces ondes radioélectriques; d'une manière analogue, l'absorption dans le domaine infrarouge permet d'étudier les plasmas « denses », pour lesquels la densité électronique est de l'ordre de $10^{17}\ \text{cm}^{-3}$.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) F. CABANNES, *Bull. Soc. franç. Céram.*, n° 48, 1960, p. 3.

(2) L. SPITZER, *Physics of fully ionized gases*, New-York, 1956, p. 82.

(*Laboratoire des Échanges Thermiques, C. N. R. S., Bellevue.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Observation d'un phénomène de relaxation dipolaire sur le sulfure de manganèse.* Note (*) de MM. **Jean Le Bot** et **Dang Tran Quan**, présentée par M. Jean Lecomte.

Bien qu'aucun mode de préparation par voie sèche du sulfure de manganèse α vert n'ait été publié à notre connaissance, nous avons tenté la préparation de ce produit par synthèse directe.

L'opération se fait en tube scellé sous vide entre le métal pulvérisé et un grand excès de soufre. Après chauffage à 485°C pendant 12 h, le produit est retiré du four, rapidement refroidi, broyé et extrait au sulfure de carbone pour enlever l'excès de soufre.

En répétant quatre fois le traitement, on obtient un produit microcristallin, vert, de composition chimique très voisine de MnS avec cependant un léger excès de métal.

L'étude radiocristallographique indique l'existence d'un réseau cubique à faces centrées, dont le paramètre a pour valeur 5,224 Å. Ce résultat est en accord avec les indications de la littérature relative à MnSα vert (1).

La figure suivante représente le résultat de l'étude diélectrique de ce produit aux quatre fréquences : 100 Hz, 1, 10 et 100 kHz, et en fonction de la température. On remarque la présence d'un phénomène de relaxation dipolaire très net se superposant à la conductivité.

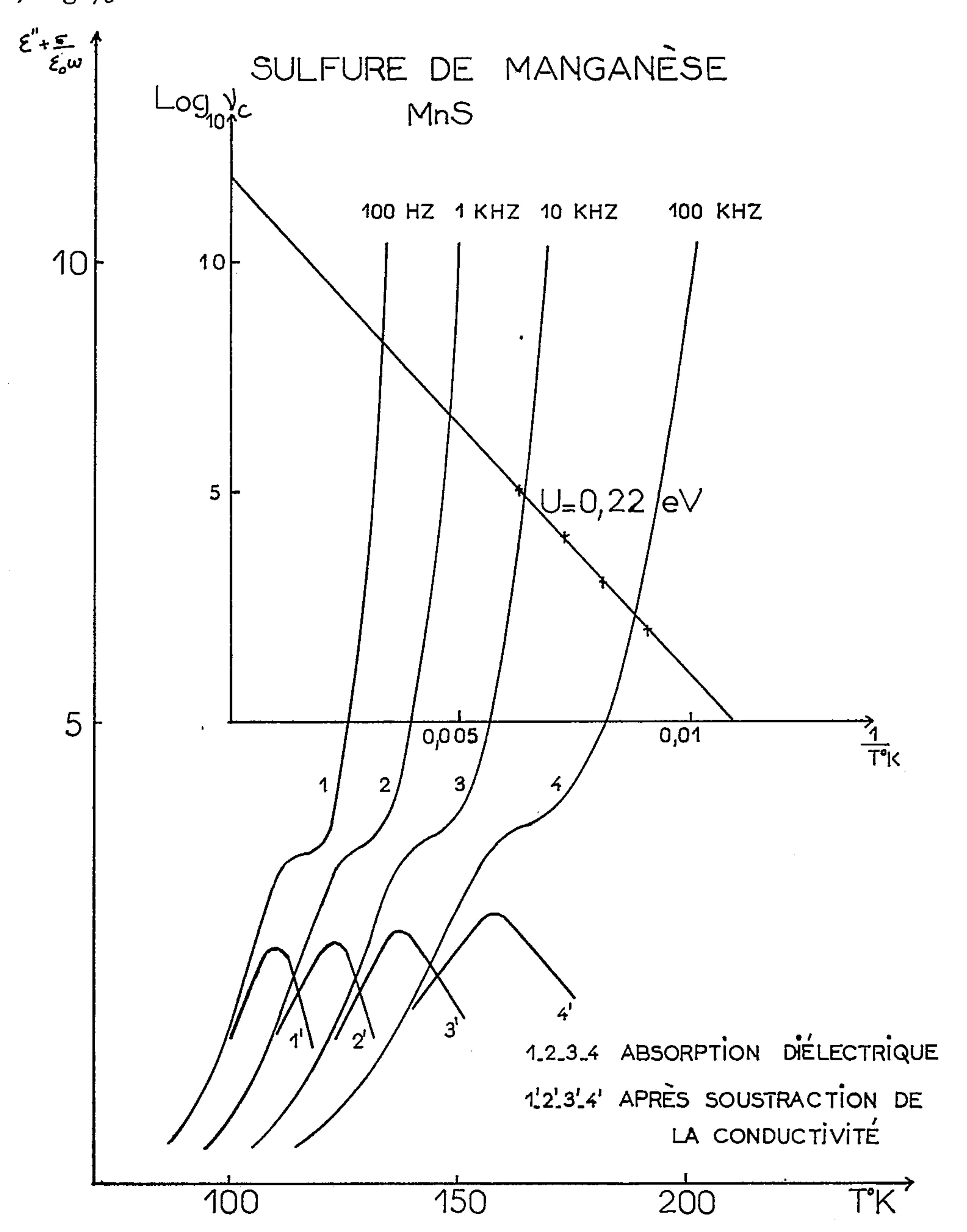
L'énergie d'activation du phénomène de relaxation dipolaire, déduite du diagramme Log ν_c (1/T), donne la valeur U = 0,22 eV.

Cherchant à préciser les conditions d'apparition de ce phénomène de relaxation dipolaire, probablement lié à l'écart à la stœchiométrie du produit obtenu, nous avons établi les deux points suivants :

1° Alors que le MnS α vert est d'une stabilité remarquable, puisque nous n'avons pas réussi à le réduire quantitativement par l'hydrogène à 1300°C; nous avons pu observer que le produit, que nous avons préparé, perdait très facilement 2 % environ de son poids de soufre par simple traitement sous vide secondaire (10^{-5} mm Hg) à la température de 400°C. Après une vingtaine d'heures le poids du produit est constant, et le départ de soufre terminé. Cependant, bien que le sulfure de manganèse ainsi obtenu soit vraisemblablement plus éloigné de la stœchiométrie que le produit initial, *il ne présente plus aucun phénomène de relaxation dipolaire*; l'étude radiocristallographique ne révèle, d'autre part, aucun changement appréciable du paramètre cristallin.

2° Le sulfure de manganèse, recuit sous vide, adsorbe énergiquement la vapeur de soufre : en laissant séjourner à 150°C un tel échantillon dans un tube scellé sous vide contenant une nacelle remplie de soufre, on revient au poids initial au bout de quelques heures.

Simultanément, l'étude diélectrique montre la *réapparition du phénomène de relaxation dipolaire,* dès que les quantités reprises dépassent 0,02 g %.



Des expériences sont actuellement en cours qui devront permettre de préciser encore les phénomènes observés en vue d'en fournir une interprétation.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) SWANSON, *N. B. S.*, circular 539, vol. IV, 1955, p. 2.

FLUORESCENCE. — *Considération sur l'efficacité lumineuse du tube fluorescent.* Note (*) de MM. **Jacques-Charles Risler** et **René Hardy**, transmise par M. Hippolyte Parodi.

On sait que la luminescence de certains cristaux est d'origine électronique et qu'elle est provoquée par l'excitation d'électrons dans la bande de conductibilité. Dans le cas de photoconductibilité, l'intensité du phénomène dépend de la densité des électrons, mais aussi d'autres facteurs, entre autres celui de la variation des charges spatiales, celles-ci demeurant sous la dépendance du champ. Ces manifestations ont été analysées par MM. Maurice et Daniel Curie et particulièrement par MM. Georges Destriau et Joseph Mattler qui ont traité du rôle de l'électron de conductibilité en électroluminescence.

Dans un ordre d'idées connexes, il nous a été donné d'étudier le cas particulier de la luminescence émise par une pellicule cristalline située à la surface ou à l'intérieur d'un tube à décharge alimenté par un courant de fréquence plus ou moins élevée. On a voulu utiliser ainsi le fait que le courant de haute fréquence crée dans le système conducteur un ensemble de champs magnétiques à effets contraires accélérant l'écoulement du courant sur les bords du conducteur et le freinant à l'intérieur, et ce, proportionnellement à la fréquence.

Soit,

d, la distance du bord de l'écoulement dense à la périphérie du courant dérivé;

μ_0, la constante magnétique du champ;

μ, le coefficient de perméabilité magnétique du conducteur;

ν, la fréquence du courant;

x, la conductivité du conducteur;

la relation générale qui lie ces éléments s'exprime de la manière suivante :

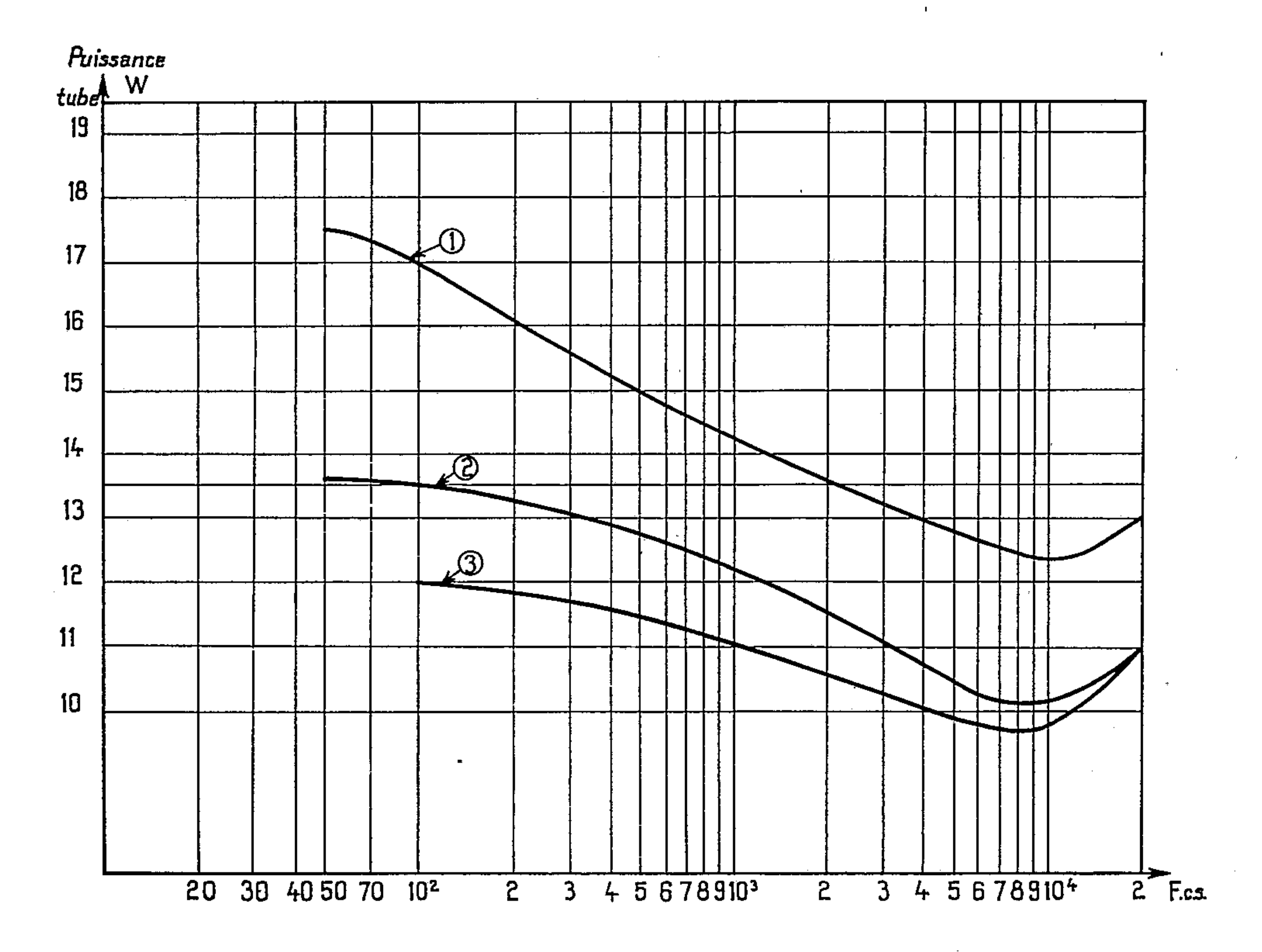
$$d = \frac{1}{\sqrt{\mu \mu_0 \nu x \pi}}.$$

Bien que le tube à décharge ne puisse être considéré comme un véritable conducteur, l'expérimentation a montré qu'on peut tenir compte de cette formule générale pour ce cas particulier. Il s'ensuit que pour certains cristaux luminescents (ZnS) on a pu attribuer, *mais pour une très faible part*, l'augmentation de l'efficacité lumineuse en surface pelliculaire à la conductivité propre de leurs activateurs.

En haute fréquence, il convient de souligner que l'augmentation de l'efficacité lumineuse du tube fluorescent *dépend avant tout de l'accélération des électrons sous l'influence de la fréquence* et de l'augmentation consécutive des chocs entre électrons et atomes de mercure excités par la raie de

résonance $\lambda = 2\,537$ Å. Tel est le processus par lequel la fréquence influe sur la luminescence de la couche fluorescente interne. En dernière analyse, la luminescence demeure proportionnelle à l'éclairement énergétique du rayonnement ultraviolet, fourni par la colonne positive de la lampe tubulaire.

En vue de confirmer que d'une manière générale, et pour une puissance absorbée égale, l'efficacité lumineuse croît en même temps que la fréquence, nous avons repris l'expérimentation dont les premiers résul-



tats ont déjà été consignés ([1]), mais en utilisant un autre type de tube fluorescent.

Examinons, par exemple, le cas du tube fluorescent dit de 20 W : longueur, 590 mm; diamètre, 37 mm. L'expérience a été effectuée sur trois lampes n°s 1, 2, 3, du même modèle. Au cours d'un premier essai, on branche les lampes sur le secteur alternatif à 50 c/s avec leur ballast classique.

	Lampes		
	n° 1.	n° 2.	n° 3.
Puissance consommée (ballast + lampe tubulaire) (W)	25,75	24,5	24,57
Éclairement à 1 m (lx)	100	90	95
Puissance consommée dans la lampe seule (W)	17,5	13,6	12
Puissance au compteur de l'E. D. F., environ (W)	20	20	20
Courant déwatté non marqué au compteur	5,75	4,5	4,57

Ces trois lampes sont ensuite successivement adaptées à un générateur basse fréquence allant jusqu'à 20 kc/s, et l'on recherche la puissance nécessaire pour obtenir sur différentes fréquences le même éclairement qu'à 50 c/s; l'expérience montre parfaitement que cette puissance diminue avec l'augmentation optimale de la fréquence, la bande des fréquences préférentielles se situant pour les trois lampes entre 9 et 11 kc/s.

	Lampes		
	n° 1.	n° 2.	n° 3.
Puissance absorbée par la *lampe seule* :			
— à 50 c/s environ (W)	17,5	13,5	12
— à la fréquence préférentielle (W)	12,4	10,1	9,7

Examinons l'un de ces résultats, celui de la lampe n° 3, par exemple, on observe que dans ce cas — le moins favorable —, il suffit cependant d'une puissance de 9,7 W à la fréquence préférentielle pour obtenir un éclairement égal à celui qui est atteint lorsque le tube est alimenté sur le secteur 50 c/s avec son ballast classique, et que, dans ce cas, la consommation totale de la lampe et du ballast atteint 24,57 W.

Par contre, lorsque le tube est excité à la fréquence préférentielle avec un rendement de conversion égal à 80 % environ, la consommation totale, contrôlée par l'élévation de la tension sinusoïdale aux bornes d'une résistance prise en série, descend à 12 W, soit à la moitié environ de la puissance absorbée à la fréquence de 50 c/s.

(*) Séance du 11 septembre 1961.

(1) J. Ch. Risler, *Bull. Soc. franç. Électr.*, n° 27, juillet 1923. J. Ch. Risler, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2326.

ÉLECTROCHIMIE. — *Substitution en milieux hydro-organiques d'une électrode de verre à l'électrode à* H_2 *d'une pile comprenant une électrode* Ag-AgCl. Note de MM. **Jean-Pierre Morel**, **Philippe Séguela** et **Jean-Charles Pariaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'électrode de verre est couramment employée comme indicatrice d'ions H^+ dans des solvants hydro-organiques ou même dans des milieux anhydres. Moyennant certaines précautions, elle se comporte, dans ces milieux, comme une électrode à hydrogène. Nous nous sommes proposés de comparer, à 25°C, les forces électromotrices des deux piles définies par les schémas suivants :

(I) Pt, H_2/HCl(m), Solvant X/AgCl, Ag.

(II) Électrode de verre/HCl(m), solvant X/AgCl, Ag.

Ces forces électromotrices peuvent s'exprimer en fonction des potentiels d'électrodes :

$$\text{(1)} \qquad E = E^0_{A_g} - E^0_H - k \log a_{Cl^-} - k \log a_{H^+},$$

$$\text{(2)} \qquad -E' = E^0_{A_g} - E^0_V - k \log a_{Cl^-} - k' \log a_{H^+}.$$

Par analogie avec E_H, le potentiel de l'électrode de verre a été mis sous la forme

$$E_V = E^0_V + k' \log a_{H^+}.$$

Dans cette relation, on n'estimera pas, *a priori*, que les valeurs de E^0_V et de k' sont constantes, spécialement dans les milieux étudiés.

Les valeurs de E et E' peuvent être reliées à partir de (1) et (2) par l'équation

$$\text{(3)} \qquad E = -E' + E^0_V + (k' - k) \log a_{H^+}.$$

Dans le domaine de concentration étudié, et pour HCl, on adopte l'approximation classique

$$a_{H^+} = a_{Cl^-} = a_{HCl}$$

qui permet de calculer $\log a_{ClH}$ à partir de E, et de porter cette valeur dans l'équation définissant E'. On obtient ainsi :

$$\text{(4)} \qquad E = \frac{-2k}{k+k'} E' + \frac{2k}{k+k'} E^0_V - \frac{k-k'}{k+k'} E^0_{A_g}.$$

Pour les solvants mixtes étudiés, les résultats expérimentaux conduisent à une relation linéaire entre E et E' :

$$\text{(5)} \qquad E = aE' + b, \qquad \text{avec} \quad a \simeq -1.$$

On propose d'identifier les deux dernières relations terme à terme :

$$a = \frac{-2k}{k+k'} \simeq -1, \qquad \text{soit} \quad k' \simeq k$$

qui entraîne

$$b = \text{Cte}; \quad E_V^0 = \text{Cte}.$$

La valeur de E, pour une solution aqueuse de HCl 0,1 N est 352,5 mV. La valeur de E′, dans les mêmes conditions est E_R; elle n'est pas constante et dépend de l'état de l'électrode de verre. La valeur de E_V^0, bien que constante dans tous les milieux, ne peut caractériser l'électrode. Il convient de déterminer la valeur E_R avant toute série de mesures. Dans le cas particulier d'une solution de HCl 0,1 N :

$$352,5 = aE_R + b,$$

ce qui permet d'introduire la valeur de b dans la relation (5) :

$$E = aE' + 352,5 - aE_R.$$

Soit

$$\frac{E - 352,5}{E' - E_R} = a$$

Il devient possible de calculer E à partir de E′. Cette relation peut être étendue aux cas où $a_{H^+} \neq a_{Cl^-}$. En effet, dans la relation (3) le terme $(k - k') \log a_{H^+}$ peut être négligé puisque $k \simeq k'$.

Des solutions d'HCl ($0,002 < m < 0,1$) ont été préparées dans des milieux contenant jusqu'à 94,3 % (en poids) d'éthanol, ou 90 % de méthanol, ou 33,2 % d'acétone. Les valeurs de E ont été, soit mesurées au laboratoire, soit relevées dans la littérature [1], [2], [3], [4]; toutes celles de E′ ont été mesurées au demi-millivolt près.

Les couples de valeurs E et $(E' - E_R)$ vérifient la relation

$$\frac{E - 352,5}{E' - E_R} = a.$$

La pente a, déterminée au moyen de la méthode des moindres carrés pour une cinquantaine de couples, est égale à — 1,0097. L'erreur moyenne ΔE est égale à 1,5 mV. L'erreur sur la valeur de a ne peut donc être inférieure à 1 %.

$$a = -1,01 \pm 0,01.$$

Pour les électrodes de verre employées, cette valeur de a permet donc d'utiliser la relation thermodynamique de Nernst et de calculer la force électromotrice de la pile si l'électrode de verre était remplacée par une électrode à hydrogène.

(1) J. A. V. Butler et C. H. Robertson, *Proc. Roy. Soc.*, 125, A, 1929, p. 694.
(2) H. S. Harned et D. S. Allen, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 191.
(3) I. T. Oiwa, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 754.
(4) D. Feakins et C. M. French, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3168.

(Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Sur l'observation micrographique des dislocations dans le chrome.* Note de MM. **Pierre-A. Jacquet** et **Christopher W. Weaver**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le problème de la détection des traces de précipitation dans le chrome a été résolu grâce à la technique du polissage-attaque électrolytique local au tampon [1] associée à l'observation optique à l'aide du contraste interférentiel à deux ondes polarisées [2].

Pour le polissage la tension à vide est réglée à 32-34 V et le tampon imbibé d'électrolyte (contenant en volume : 1 p. $HClO_4$ de densité 1,61; 5 p. HCO_2CH_3; 5 p. butylglycol) est approché de la surface afin que le contact s'établisse sur le ménisque de la goutte de liquide. Pour limiter l'échauffement il est préférable d'opérer par stades successifs de 30 à 45 s. séparés par lavage et séchage du spécimen.



Fig. 1 (G × 2 500).

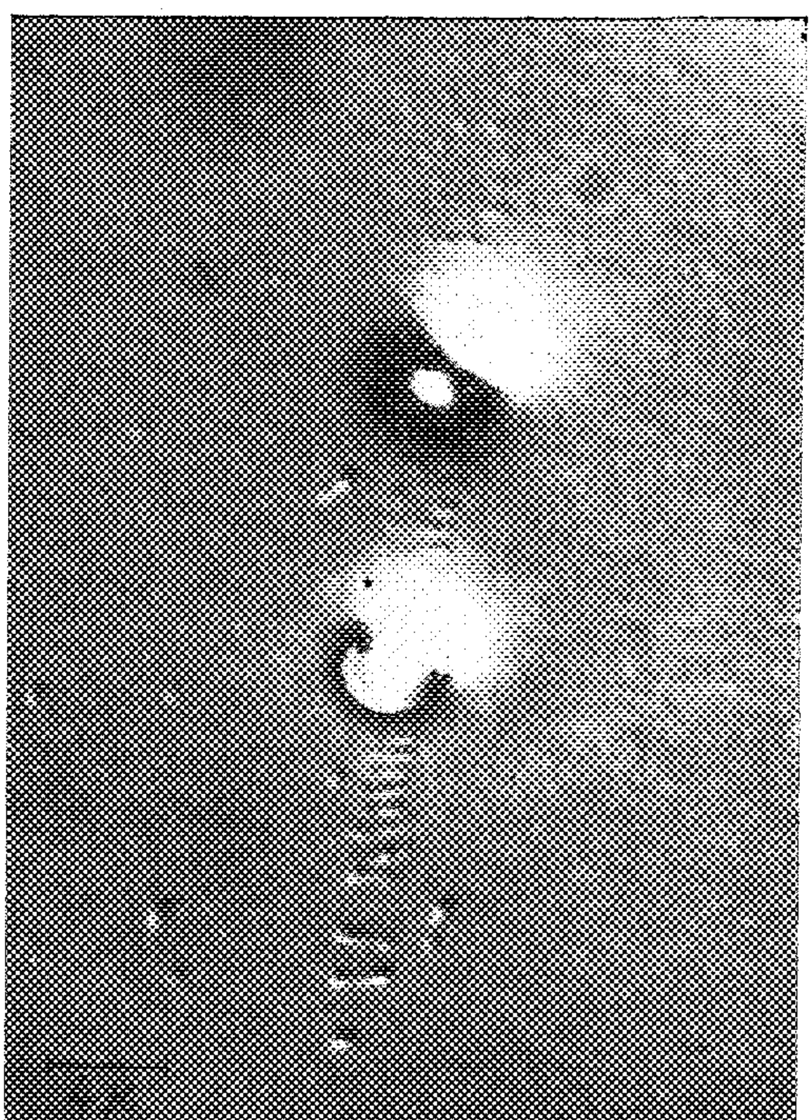


Fig. 2 (G × 2 500).

Sur diverses éprouvettes de chrome, élaborées en Australie par fusion à l'arc en atmosphère neutre, filage à 1250°C et recuit de 1 h sous vide à 1200-1250°C, contenant des teneurs variables en O_2 (0,009 à 0,026 %) et en N_2 (0,0005 à 0,032 %) avec au total environ 0,0023 % d'autres impuretés, y compris le carbone, le polissage révèle de petites inclusions arrondies

d'oxyde dissoutes préférentiellement. Le nitrure est visible seulement dans le métal à 0,032 % N_2 sous forme de chapelets de particules intergranulaires et de petites aiguilles, d'ailleurs peu nombreuses, assez bien orientées au sein des grains équiaxiaux.

Des aspects nouveaux apparaîssent lorsque la surface est ensuite attaquée pendant quelques minutes, dans les conditions du polissage mais sous une tension de 4 V environ afin que le courant ne dépasse pas 7 à 10 mA.

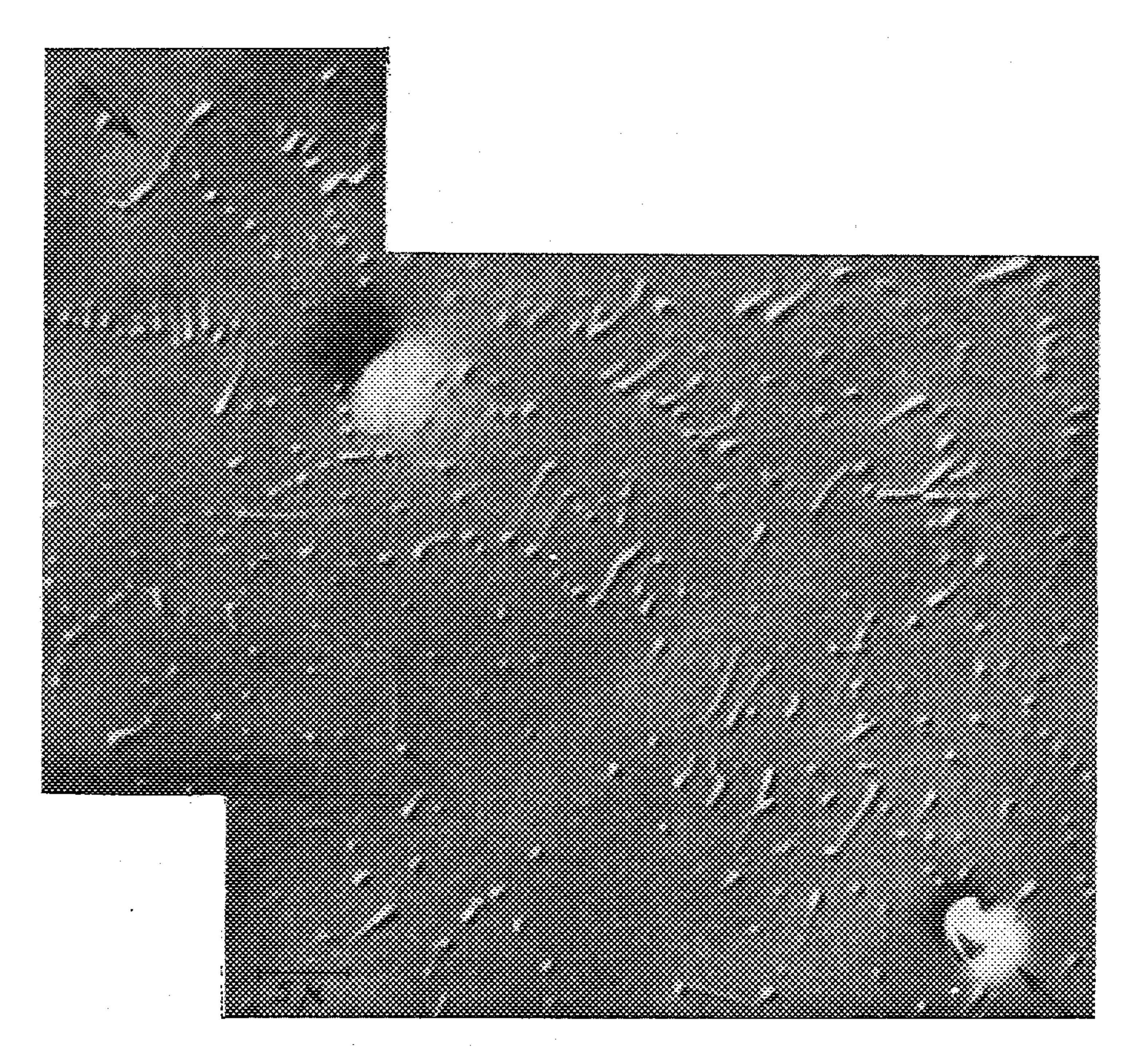


Fig. 3 (G × 2 000).

Parmi les images d'attaque nous nous limiterons à celles qui caractérisent un spécimen ductile au-dessus de + 50°C, renfermant 0,009 % O_2 et 0,0014 % N_2. Les exemples des figures 1 à 5 prises avec le contraste interférentiel correspondent manifestement à des dislocations décorées par un précipité presque submicroscopique qui peut être soit le nitrure normal Cr_2N, soit des rassemblements d'atomes d'azote à un stade préparatoire. On reconnaît les motifs typiques des boucles, empilements et réseaux polygonaux. A l'échelle près, ils ressemblent d'une façon frappante aux images électroniques directes des dislocations. C'est ainsi que la figure 1 rappelle les dislocations en zigzags observées et interprétées dans le réseau du fer α ([3]).

Notons également les très fréquents exemples d'interaction avec les inclusions d'oxyde (*fig.* 2). Celles-ci en créant un champ de contrainte à grande distance amorceraient des sources multiplicatrices, ainsi que le font des inclusions artificielles dans le chlorure d'argent ([4]). Un autre exemple de ce phénomène est montré figure 3 où les flèches repèrent l'axe commun à deux inclusions sur lequel s'alignent des boucles plus ou moins complètes.

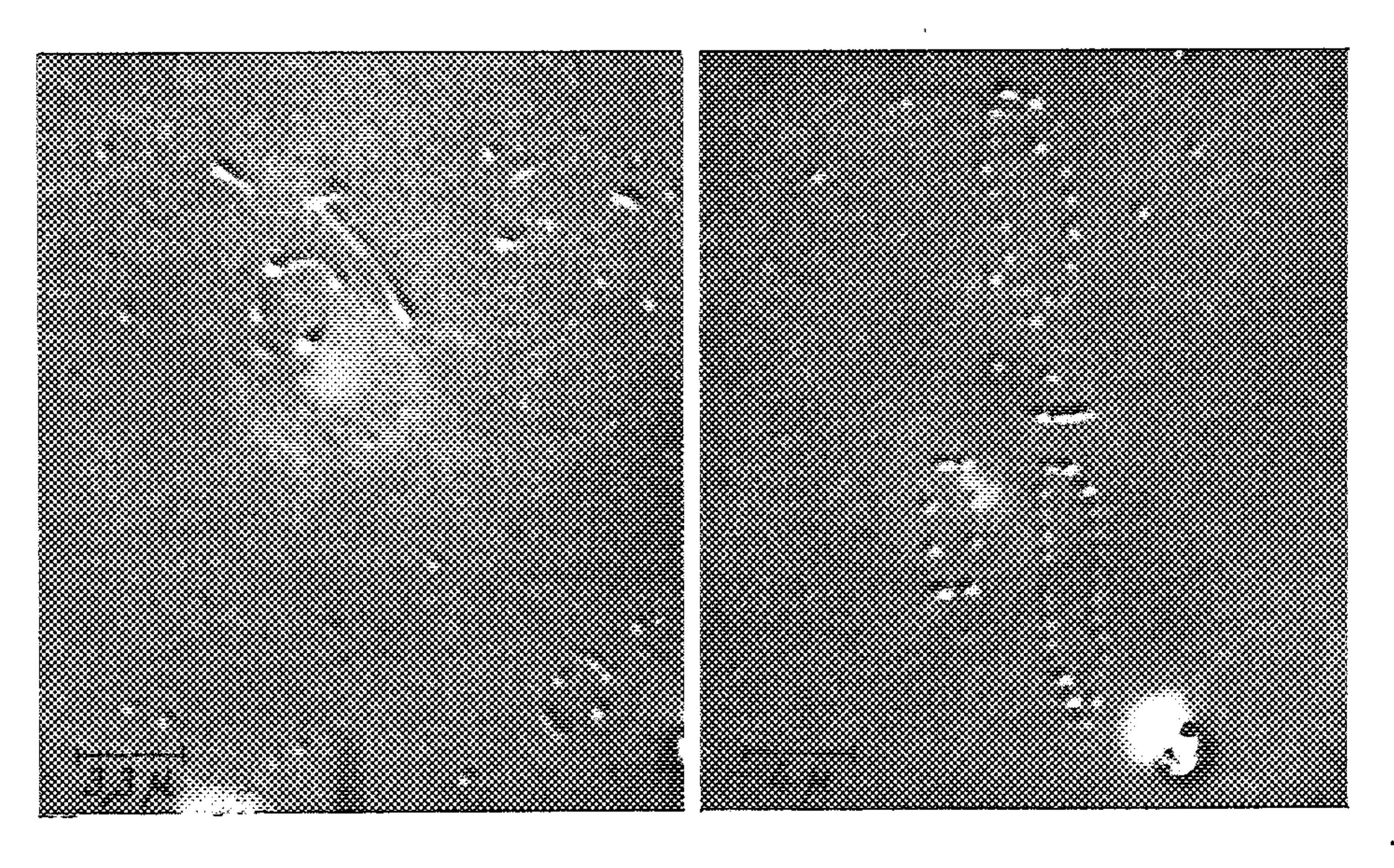


Fig. 4 (G × 3 000). Fig. 5 (G × 2 500).

Des aspects identiques, cependant moins variés et moins fréquents, ont été trouvés dans un spécimen à 0,015 % O_2 et 0,0026 % N_2 rendu ductile à l'ambiante par prédéformation de 2 % à 400°C ([5]).

En conclusion, la méthode proposée est un moyen simple et rapide pour l'étude systématique des relations entre les propriétés mécaniques et la structure fine du chrome. Les résultats résumés ici, et d'autres qui seront discutés ailleurs, confirment le rôle fondamental des dislocations qui attirent l'azote. De plus, les inclusions d'oxyde interviennent en amorçant des sources multiplicatrices.

(1) P.-A. Jacquet, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2068; *Metalloberflàche*, 14, 1960, p. 132 et 163.

(2) G. Nomarski et Mme A. R. Weill, *Rev. Métall.*, 52, 1955, p. 121; P.-A. Jacquet, *Ibid.*, 54, 1957, p. 663.

(3) W. Carrington, K. F. Hale et D. Mc Lean, *Proc. Roy. Soc.*, 259, 1960, p. 203.

(4) D. J. Barber, K. B. Harvey et J. W. Mitchell, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 704; D. A. Jones et J. W. Mitchell, *Ibid.*, 3, 1958, p. 1.

(5) C. W. Weaver, *Nature*, 180, 1957, p. 806.

MÉTALLURGIE. — *Textures statistiques.*

Note (*) de M. **Marc Salesse**, transmise par M. Francis Perrin.

On calcule la probabilité pour que des textures intéressant un nombre n de grains soient présentes dans une direction donnée d'un solide polycristallin par un phénomène de fluctuation statistique. Les résultats obtenus sont appliqués au cas de l'uranium.

Les textures apparaissent en général dans les polycristaux sous l'effet de traitements physiques qui orientent d'une manière anisotrope certains axes privilégiés.

Cependant, même en supposant l'absence de toute cause physique extérieure de ce genre, on peut imaginer qu'une population de n grains cristallins, présente une orientation préférentielle due au hasard.

Dans le cas d'un réseau cristallin présentant une anomalie de propriété (dilatation, conductivité, magnétisme, diffusion, glissements, etc.) suivant un axe X, la probabilité pour que l'axe X soit contenu dans le cône d'angle solide Ω et d'axe donné D est

$$p = \frac{\Omega}{2\pi}$$

et la valeur probable du nombre de cristaux ayant leur axe X contenu dans l'angle Ω est np.

La probabilité d'avoir, dans l'angle Ω non plus np axes X, mais au moins $r = 1{,}1, \ldots, 1{,}2, \ldots, 1{,}3\,np$, c'est-à-dire un excès de 10, 20, 30 % par rapport à la valeur probable, est la probabilité cumulée de la loi binominale

$$P = \sum_{x=r}^{x=n} C_n^x p^x (1-p)^{n-x}.$$

Les courbes ci-après ont été établies pour

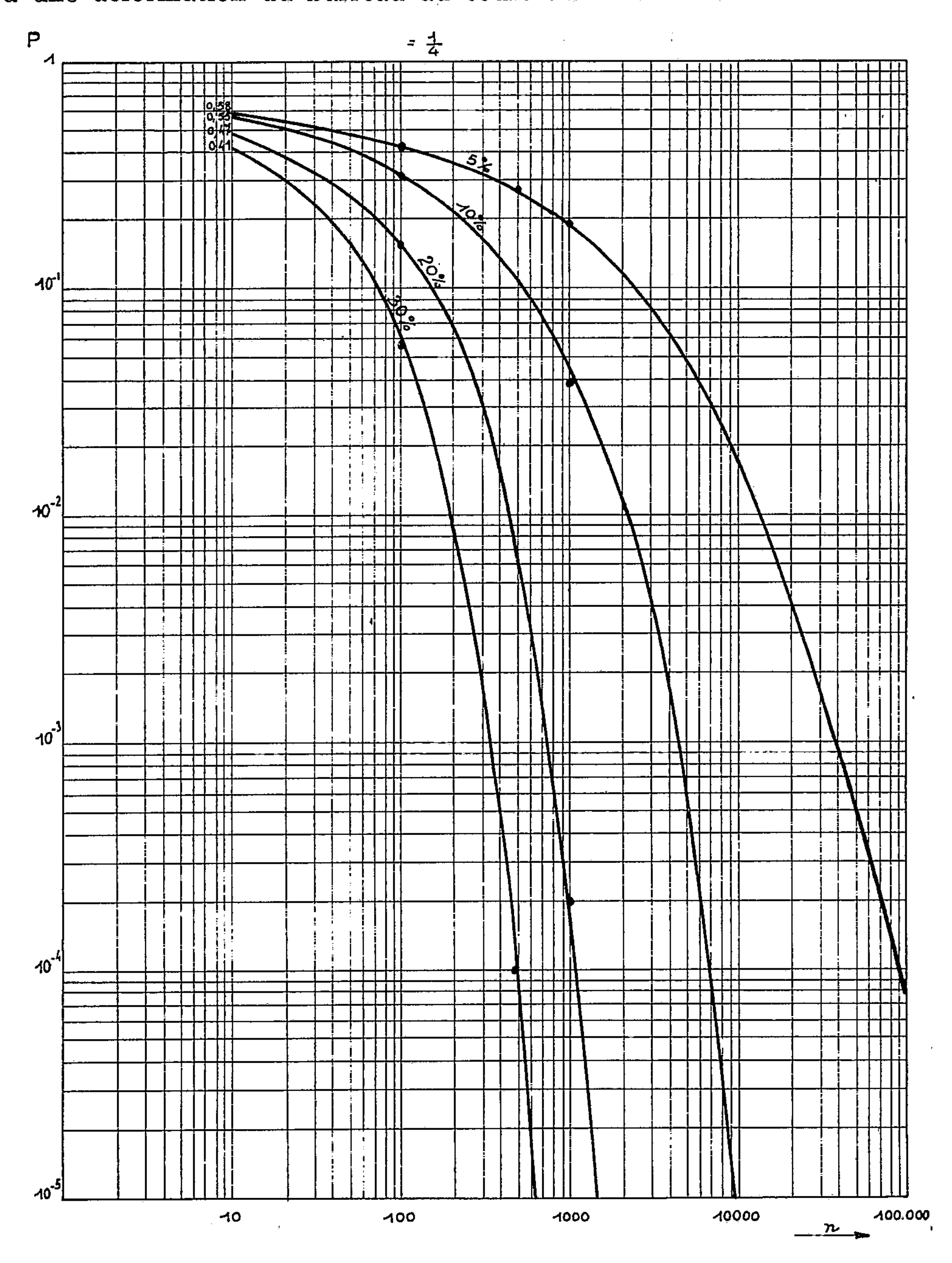
$$\Omega = \frac{2\pi}{4}; \qquad \text{c'est-à-dire} \quad p = \frac{1}{4},$$

$$r = 1{,}05, \quad \ldots, \quad 1{,}1, \quad \ldots, \quad 1{,}2, \quad \ldots, \quad 1{,}3\,np.$$

On voit que la probabilité d'un accident de texture dans une direction donnée est d'autant plus grande, comme il fallait s'y attendre, que n est plus faible et la texture moins prononcée. Les valeurs obtenues suggèrent que des accidents de texture dans les polycristaux puissent être à la fois assez probables, assez intenses, et assez volumineux pour être décelés expérimentalement dans des cas favorables, par l'anisotropie locale qu'ils créent.

Application au cas de l'uranium. — Les barreaux d'uranium utilisés dans les réacteurs atomiques ont en général des diamètres de l'ordre de 1

à 4 cm. On peut supposer (mais cela resterait à vérifier expérimentalement) que la présence d'une texture dans un volume de 1 ml risque de conduire à une déformation du barreau au cours du fonctionnement du réacteur.



Le grain de l'uranium ayant des dimensions de l'ordre de quelques millimètres pour de l'uranium brut de coulée, de 1 mm à quelques centaines de microns pour de l'uranium affiné par trempe, l'ordre de grandeur du nombre de grains par centimètre cube est 10 à 100 pour de l'uranium brut de coulée; 1 000 à 100 000 pour de l'uranium traité.

Les probabilités d'accident de texture [010] par exemple, dans un volume de 1 ml sont alors (pour $\Omega = 2\pi/4$ et des fluctuations d'orientation de + 20 et + 30 %) données dans le tableau suivant :

	100 grains/cm³.	1 000 grains/cm³.	10 000 grains/cm³.
20 %............	$1,5.10^{-1}$	2.10^{-4} soit 1 cm³ anisotrope dans 100 kg d'uranium	$\sim 10^{-9}$ soit 1 cm³ anisotrope dans 20 000 tonnes
30 %............	5.10^{-2}	10^{-6} soit 1 cm³ anisotrope dans 20 tonnes	$\leqslant 10^{-9}$

On peut conclure que, si les faibles accidents de texture envisagés avaient réellement un effet sur la stabilité dimensionnelle des barreaux d'uranium, il serait d'une grande importance pratique de réaliser avec certitude un bon affinage du grain; d'une manière plus précise, le gain de sécurité est considérable en passant de 1 000 à 10 000 grains/ml, c'est-à-dire à peu près de grains de 1 mm à des grains de 500 μ.

Le diamètre de 500 μ apparaît donc, pour le critère considéré, comme voisin d'un diamètre critique au-dessous duquel il importerait de maintenir le diamètre du grain.

Il faut en outre noter que les probabilités précédentes seraient augmentées, si l'on tenait compte de la contribution des angles solides non coaxiaux avec le barreau, ou d'autres axes anisotropes du cristal, ou de textures moins accusées.

(*) Séance du 11 septembre 1961.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le mécanisme de formation des solutions solides entre oxydes par coprécipitation à l'état amorphe.* Note de MM. **Jean Lefèvre, Robert Collongues** et **François Leprince-Ringuet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une publication précédente, nous avons décrit une méthode de préparation de solutions solides entre oxydes réfractaires par coprécipitation à l'état amorphe (1). On pouvait se demander si, au cours de ce mode de préparation, la formation de la solution solide se produisait dès la précipitation, ou intervenait ultérieurement au cours du chauffage à une température égale ou supérieure à la température de cristallisation.

Nous nous proposons dans cette Note de montrer que la solution solide est déjà formée au moment de la cristallisation du coprécipité et prend donc naissance à l'état amorphe. Nos expériences sont effectuées au moyen de la diffraction des rayons X et de l'analyse thermique différentielle.

Nous avons préparé par deux méthodes différentes une solution solide ZrO_2-Nd_2O_3 contenant 15 mol % d'oxyde de néodyme.

a. Un premier échantillon est préparé à partir d'un mélange, dans les proportions convenables, d'un précipité de zircone d'hydratée obtenue par action de l'ammoniaque concentré sur une solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium et d'un précipité d'hydroxyde de néodyme obtenu par action de l'ammoniaque concentré sur une solution chlorhydrique d'oxyde de néodyme.

La courbe d'analyse thermique différentielle entre 20 et 1000°C du produit obtenu résulte de la superposition des courbes d'analyse thermique différentielle des deux hydroxydes. Elle présente deux pics partiellement superposés vers 360°C (*fig.* 1 *a*, *b*, *c*). Le premier, endothermique, correspond au départ de 2 mol d'eau de l'hydroxyde de néodyme; le deuxième, exothermique, correspond à la cristallisation de la zircone. Après refroidissement, l'étude par rayons X indique la présence de zircone monoclinique et d'oxyde de néodyme hexagonal. La solution solide se forme par chauffage à une température beaucoup plus élevée.

b. Un deuxième échantillon est préparé par coprécipitation par l'ammoniaque concentré à partir d'une solution d'oxychlorure de zirconium et de chlorure de néodyme. La courbe d'analyse thermique différentielle obtenue présente un seul pic exothermique à 570°C (*fig.* 1 *d*). L'étude aux rayons X montre qu'il correspond à la transformation du coprécipité amorphe en une phase cristallisée cubique : la solution solide de l'oxyde de néodyme dans la zircone (2).

D'autre part, la température de cristallisation d'une série de coprécipités à base de zircone varie avec la teneur en oxyde d'addition. Nous avons

mis en évidence ce phénomène en étudiant la cristallisation de solutions solides ZrO_2-M_2O_3 (M, cation trivalent des terres rares) et ZrO_2-MO_2 (M, cation tétravalent) contenant de 0 à 15 mol % d'oxyde d'addition.

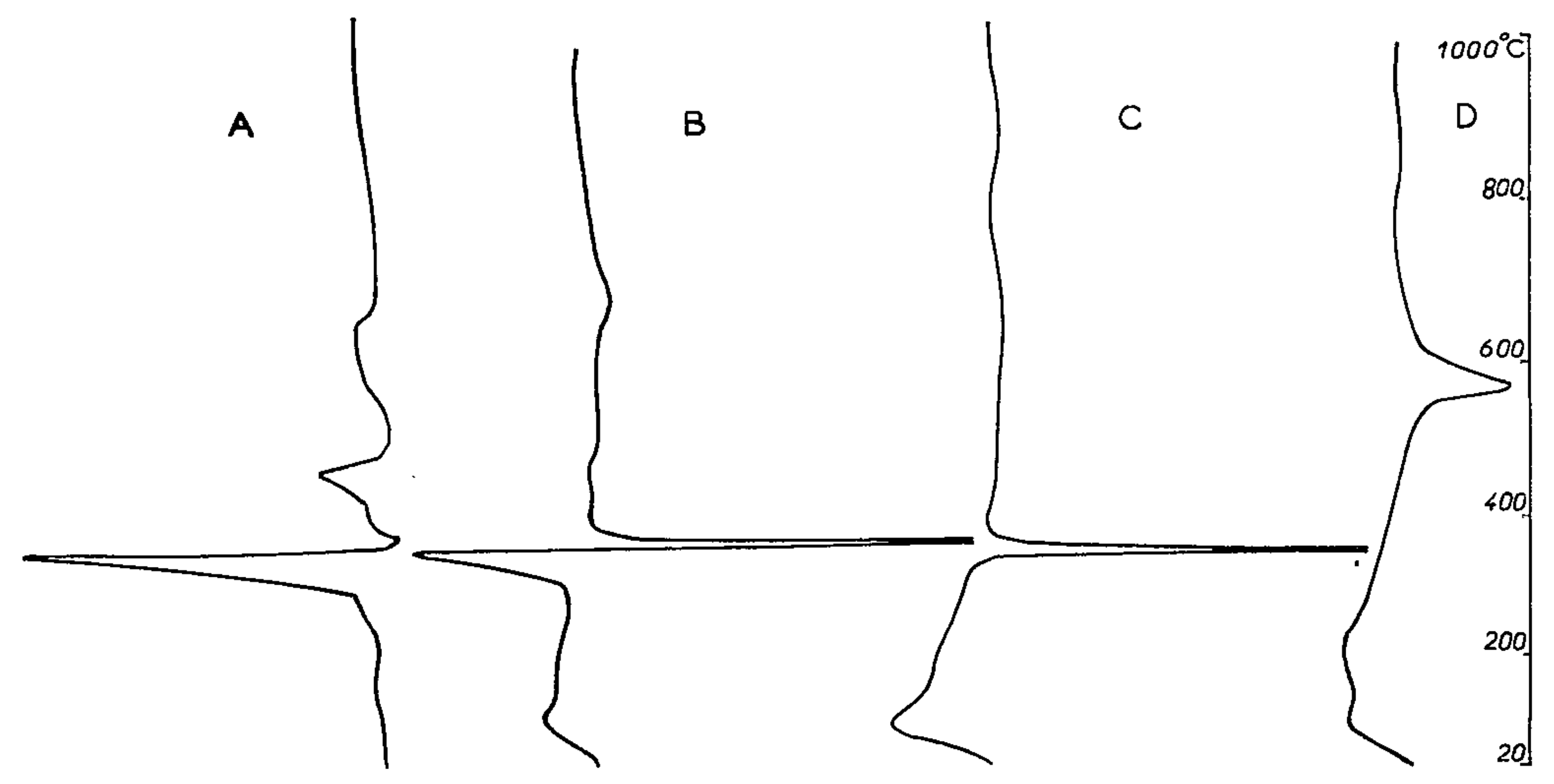


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermique différentielle au chauffage :
A, de l'hydroxyde de néodyme précipité;
B, du mélange des précipités de zircone hydratée et d'hydroxyde de néodyme;
C, du précipité de zircone hydratée;
D, du coprécipité : zircone-oxyde de néodyme (15 mol % N_2dO_3).
Vitesse de chauffage : 10°C/mn.
Sens de l'effet thermique : endothermique (←); exothermique (→).

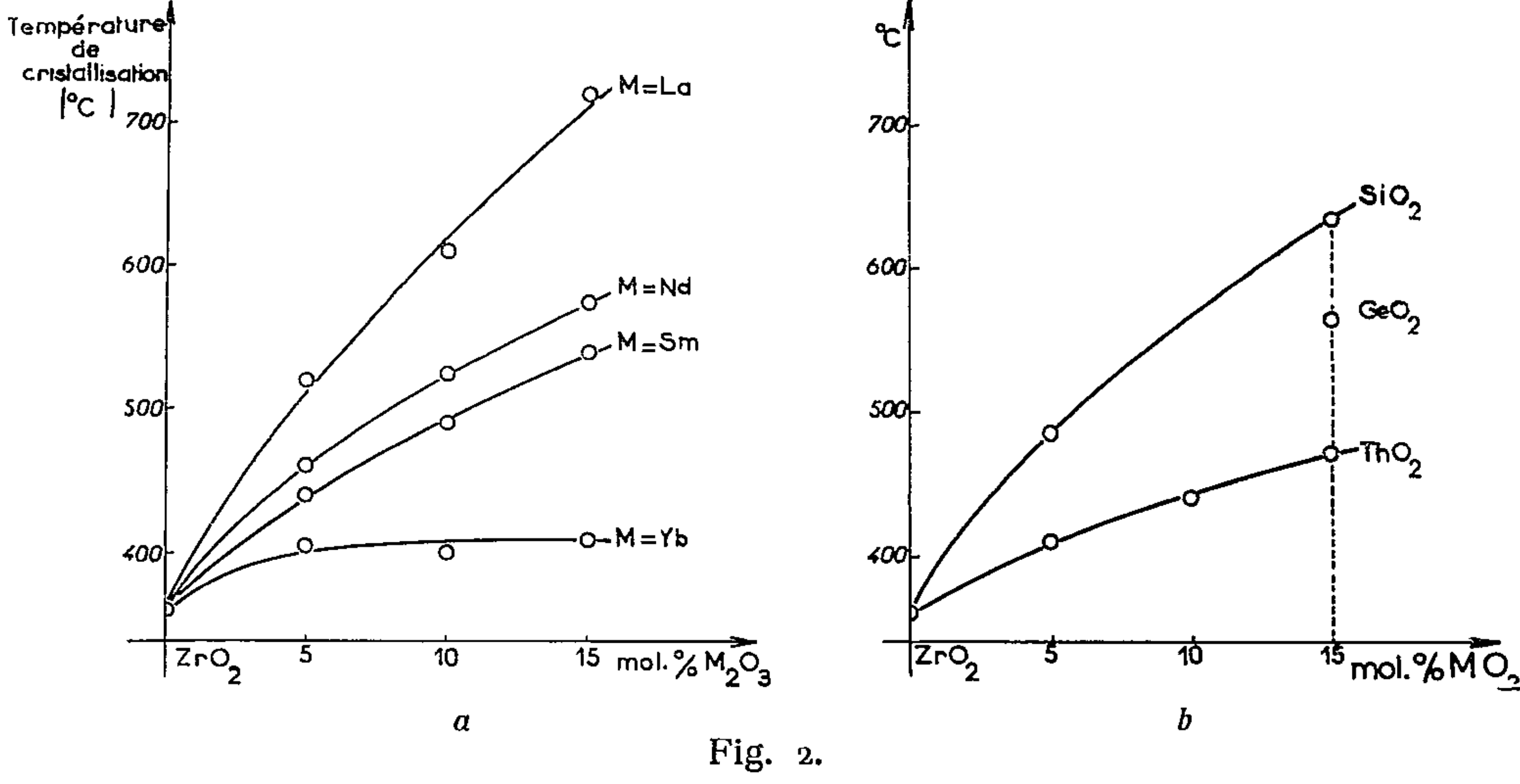


Fig. 2.

a. Variation de la température de cristallisation des coprécipités zircone-oxyde de terre rare en fonction de la teneur en oxyde de terre rare.

b. Variation de la température de cristallisation des coprécipités zircone-oxyde de métal tétravalent en fonction de la teneur en oxyde MO_2.

Les résultats de nos expériences conduisent aux conclusions suivantes :

1° Pour une teneur donnée en oxyde de terre rare, la température de cristallisation est d'autant plus élevée que le rayon ionique du cation de

l'élément terre rare est plus élevé ($r_{Yb^{3+}} = 0,86$ Å; $r_{Sm^{3+}} = 1,00$ Å; $r_{Nd^{3+}} = 1,04$ Å; $r_{La^{3+}} = 1,14$ Å) (*fig.* 2 *a*).

2° La température de cristallisation d'une série de coprécipités à base de zircone augmente régulièrement à mesure que la teneur en oxyde de terre rare augmente (*fig.* 2 *a*). L'étude des solutions solides ZrO_2-MO_2 (M = Si, Ge, Th) confirme cette conclusion (*fig.* 2 *b*).

La phase amorphe obtenue par coprécipitation peut donc être considérée comme une véritable solution solide dont la température de cristallisation varie régulièrement avec la composition.

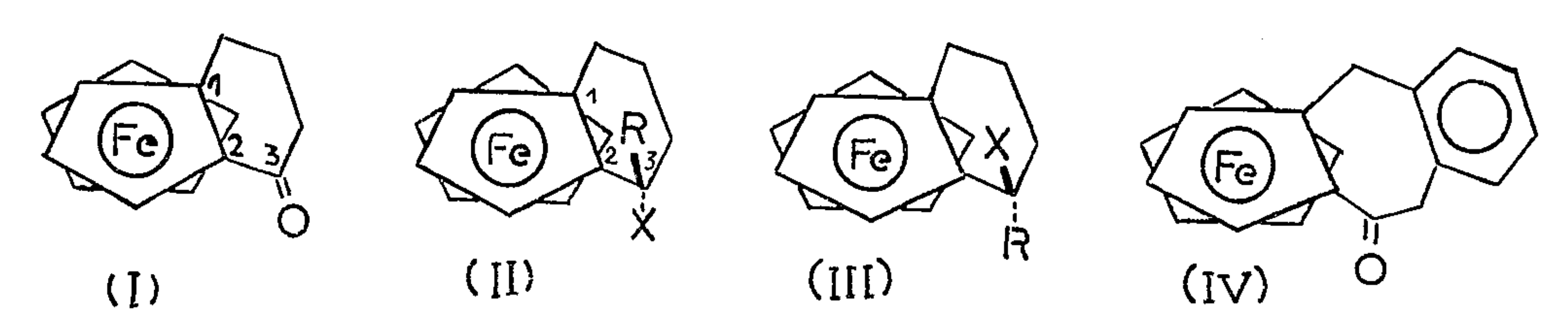
(1) J. STOCKER et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.

(2) J. LEFÈVRE, R. COLLONGUES et Mme MONIQUE PEREZ Y JORBA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2329.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés 1-2 condensés du ferrocène.* Note de MM. **Jacques Boichard** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Recherche de voies d'accès aux isomères endo et exo dérivés des cycles 1-2 condensés sur le ferrocène. Synthèse d'alcools et d'amines dérivés de la ferroco-1.2 cyclohexanone-3. Action du ferrocène sur l'anhydride homophtalique.

L'étude physicochimique des dérivés 1-2 condensés sur l'un des noyaux cyclopentadiéniques du ferrocène promet d'apporter d'utiles renseignements sur le rôle stérique de l'atome de fer. A ce point de vue, il nous a semblé intéressant d'étudier la stéréospécificité des réactions qui doivent normalement conduire de la ferroco-1.2 cyclohexanone-3 (I) ([1]), ([2]) ou



de ses dérivés aux deux isomères *endo* et *exo* (II) et (III). L'action du bromure de phénylmagnésium et du bromure de thiénylmagnésium sur (I) donne respectivement deux alcools : ferroco-1.2 phényl-3 cyclohexanol-3 ($C_{20}H_{20}OFe$) F 140° et ferroco-1.2 thiényl-3 cyclohexanol-3 ($C_{18}H_{18}OSFe$) F 90°. Par raison stérique les deux alcools isolés doivent correspondre à la structure *endo* (II, X=OH, R=C_6H_5 ou C_4H_4S) et il nous a été impossible d'isoler un deuxième isomère tel que (III). La structure proposée semble confirmée par l'étude du spectre infrarouge : la bande caractéristique du OH est en effet voisine de celle signalée récemment par Trifan et Bacskai ([3]), ([4]) pour l'alcool secondaire *endo* (II, R=H, X=OH) obtenu concurremment avec le composé *exo* dans la réduction de la cétone (I). L'iodure de méthylmagnésium donne vraisemblablement un mélange des deux alcools tertiaires prévus, mais ces alcools se déshydratent spontanément au cours de l'hydrolyse en un composé éthylénique ($C_{15}H_{16}Fe$) $É_{1,5}$ 104-106° qui, d'après la règle de Zaïtsev doit correspondre au ferroco-1.2 méthyl-3 cyclohexène-3.

L'oxime de (I) ($C_{14}H_{15}ONFe$) F 140-141°, préparée en présence d'un grand excès de soude, a été soumise à la réduction par $LiAlH_4$. La réaction apparaît également dans ce cas hautement stéréospécifique car nous n'avons pu isoler qu'une seule amine : ferroco-1.2 cyclohexylamine-3 ($C_{14}H_{17}NFe$) F 129-130°; dérivé acétaminé ($C_{16}H_{19}ONFe$) F 130-131°.

Pour tenter une voie d'accès à la cétone (IV), nous avons étudié l'action du ferrocène sur l'anhydride homophtalique. La réaction conduite dans le chlorure de méthylène en présence de $AlCl_3$ donne les deux

acides-cétones isomères séparables par triage des cristaux obtenus à partir d'une solution dans un mélange éther-éther de pétrole : acide α-ferrocénoyl *o*-toluique (V) ($C_{19}H_{16}O_3Fe$) aiguilles rouge grenat F 171-172° et acide *o*-ferrocénoylphénylacétique (VI) ($C_{19}H_{16}O_3Fe$) F 175-176° [ester méthylique ($C_{20}H_{18}O_3Fe$) F 116°].

La structure respective de ces deux acides a pu être établie en réalisant directement la synthèse de l'acide (VI) par la méthode d'Arndt-Eistert. A cette fin, l'acide *o*-ferrocénoylbenzoïque (VII), préparé par action du ferrocène sur l'anhydride phtalique [1] a tout d'abord été traité par PCl_3 pour obtenir le chlorure d'acide puis la cétone (VIII).

$$FcH \begin{cases} + \text{An. H. Pht.} \rightarrow FcCOCH_2C_6H_4CO_2H \ (V) + FcCOC_6H_4CH_2CO_2H \ (VI) \\ + \text{An. Pht.} \rightarrow FcCOC_6H_4CO_2H \ (VII) \rightarrow FcCOC_6H_4COCHN_2 \ (VIII) \rightarrow (VI) \end{cases}$$

$$(Fc = C_5H_5FeC_5H_4-)$$

Le composé obtenu dans l'action de PCl_3 sur (VII) ne correspond pas au chlorure d'acide attendu, mais répond à la formule $C_{18}H_{13}O_3PCl_2Fe \rightarrow F_{déc}$, 150-152°. Cette formule semble correspondre à un anhydride mixte $FcCOC_6H_5COOPCl_2$ dont aucun exemple ne semble avoir été signalé à notre connaissance. Ce composé réagit par contre normalement sur le diazométhane en donnant la diazocétone (VIII) qui, transposée en présence d'oxyde d'argent donne finalement l'acide cétone (VI).

Les échantillons d'acide (VI) obtenus par ces deux voies sont identiques (point de fusion du mélange inchangé et spectres infrarouges identiques).

Les deux acides V et VI réduits par la méthode de Clemmensen donnent respectivement l'acide ferrocénylméthyl *o*-toluique ($C_{19}H_{18}O_2Fe$) F 112-114° et l'acide *o*-ferrocénylméthylphénylacétique ($C_{19}H_{18}O_2Fe$) F 138°.

Pour établir la structure de l'acide (VI), nous avons également tenté de le décarboxyler en présence de quinoléine et de cuivre. Le produit obtenu dans ces conditions ne correspond point à la ferrocényl (*o*-toluyl) cétone attendue mais à une dicétone cyclique. Cette dicétone : benzo-1.2 ferroco-4.5 cycloheptadione-3.6 ($C_{19}H_{14}O_2Fe$) a enfin pu être obtenue également par cyclisation de l'acide (VI) en présence d'acide polyphosphorique. Elle se présente sous deux formes cristallines F 132° et 140-141° et constitue une nouvelle matière première pour la synthèse de couples d'isomères *endo-exo*.

(1) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau et V. D. Vil'cheskaya, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 118, 1958, p. 512.

(2) K. L. Rinehart et R. J. Curby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3290.

(3) D. S. Trifan et R. Bacskai, *J. Amer. chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5010.

(4) D. S. Trifan et R. Bacskai, *Tetrahedron letters*, 13, 1960, p. 1.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une anomalie polarographique de certains aldéhydes mononitrés. Étude chronopotentiométrique.* Note de MM. **Étienne Laviron** et **Henri Troncin**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude polarographique de divers aldéhydes nitrés fait apparaître un dédoublement de la vague à 4 F du groupement NO_2. Cette anomalie s'interprète dans l'hypothèse d'une réaction d'hydratation partielle du carbonyle en milieu aqueux. Les constantes d'équilibre et de vitesse de la réaction sont mesurables par chronopotentiométrie.

Poursuivant l'étude des anomalies provoquées par l'hydratation du groupement carbonyle de certains aldéhydes ([1]), nous avons examiné le comportement polarographique et chronopotentiométrique de l'*o*-nitrobenzaldéhyde, du nitro-5 furfural et du nitro-5 thiophénaldéhyde-2. Les mesures ont été faites en solution hydroalcoolique (10 % d'alcool) tamponnée. La concentration en dépolarisant était de 10^{-3} M/l. En chronopotentiométrie, l'électrode de travail était constituée par une nappe de mercure d'un diamètre apparent de 1,2 cm.

Polarographie. — Aux pH compris entre 1 et 7, le polarogramme des trois aldéhydes examinés présente une anomalie : la réduction de NO_2 en NHOH a lieu en deux vagues successives, la hauteur totale correspondant à un processus à 4 F (*fig.* 1).

La première vague atteint 55 % de la hauteur totale pour le nitrofurfural, et 80 % pour l'*o*-nitrobenzaldéhyde et le nitro-5 thiophènaldéhyde-2. Elle possède les caractéristiques d'un courant de diffusion : le courant limite varie sensiblement comme la racine carrée de la hauteur du réservoir de mercure, et le coefficient de température est inférieur à 2 % par degré.

Ce dédoublement anormal de la vague du groupe nitré s'interprète aisément dans l'hypothèse d'une hydratation partielle du carbonyle. Les deux formes obtenues donnent lieu à l'équilibre

$$\underset{(\mathrm{I})}{NO_2-R-CHO} + H_2O \underset{k_f}{\overset{k_b}{\rightleftharpoons}} \underset{(\mathrm{II})}{NO_2-R-CH(OH)_2}$$

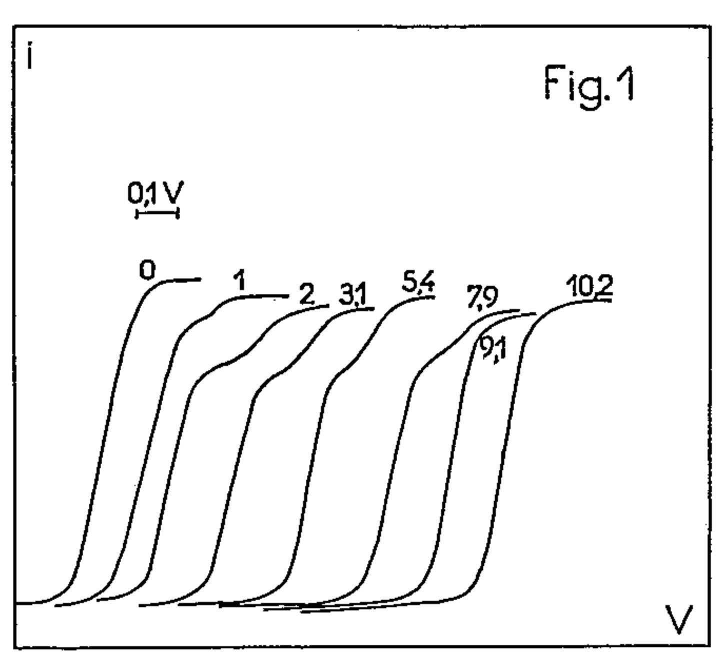
avec

$$\frac{K}{[H_2O]} = \frac{(\mathrm{I})}{(\mathrm{II})}.$$

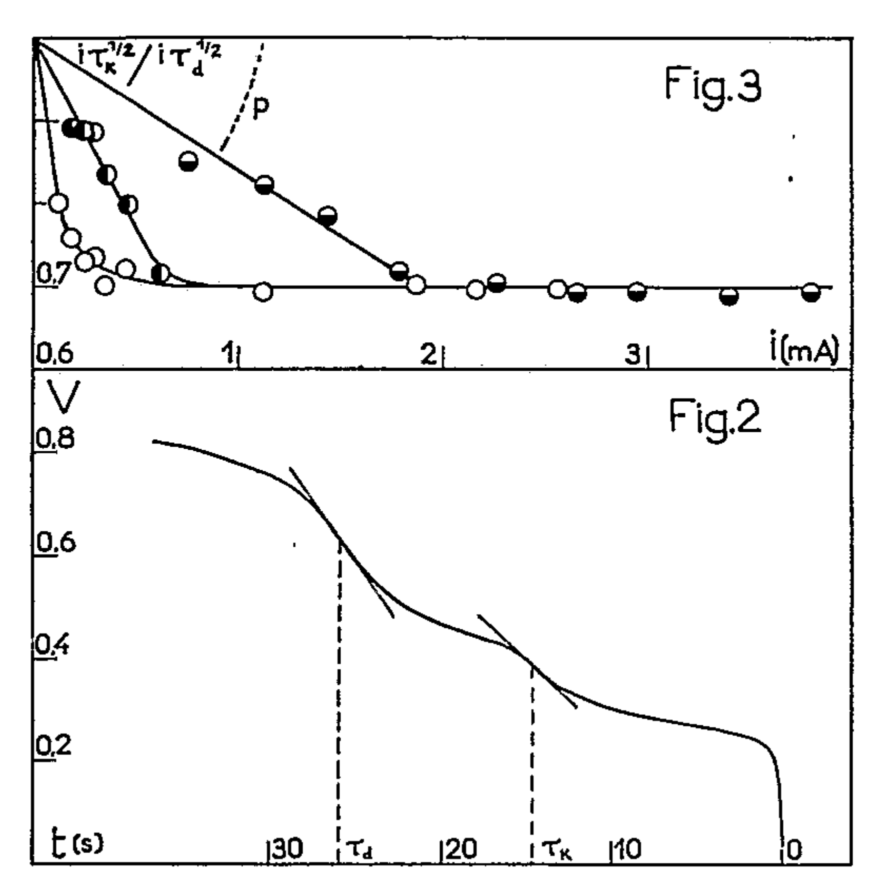
La première vague correspond à la réduction du NO_2 sous l'influence de CHO (forme I), la seconde à la réduction de NO_2 sous l'influence de $CH(OH)_2$ (forme II). La croissance de la première vague aux dépens de la seconde, observée en milieu acide ou basique, est en bon accord avec cette interprétation. Dans ces régions on sait en effet que la catalyse acide ou basique donne naissance à un courant cinétique de déshydratation ([1]), ([2]).

L'hypothèse d'une hydratation a d'ailleurs été confirmée par spectroscopie et par polarographie dans le cas du nitrofurfural [3].

L'absence de caractères cinétiques de la première vague et son importance vis-à-vis du courant total excluent l'emploi de la théorie de Koutecky pour interpréter quantitativement le phénomène. A cet effet il est plus avantageux de recourir à la chronopotentiométrie.



Polarogrammes de l'*o*-nitrobenzaldéhyde à différents pH.
Origine des courbes OV.



Chronopotentiogramme de l'*o*-nitrobenzaldéhyde (pH 3,1; $i = 0{,}358$ mA)
et diagramme $i\sqrt{\tau_K}/i\sqrt{\tau_d} = f(i)$.

Chronopotentiométrie. — Le chronopotentiogramme se compose de deux vagues situées à des potentiels correspondant sensiblement aux potentiels de demi-vague polarographiques (*fig.* 2). Le diagramme $i\,\tau_K^{1/2}/i\,\tau_d^{1/2} = f(i)$ (i, courant d'électrolyse) a l'aspect caractéristique obtenu dans le cas d'une réaction chimique précédant la réaction électrochimique (*fig.* 3).

La théorie de Delahay ([4]) permet le calcul des constantes d'équilibre et de vitesse à partir des résultats expérimentaux. On obtient

$$\{k_f + k_b[\mathrm{H_2O}]\}^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\left\{2pi\tau_d^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{K}}{[\mathrm{H_2O}]}\right\}},$$

$$\frac{\left(i\tau_{\mathrm{K}}^{\frac{1}{2}}\right)_{i\to\infty}}{i\tau_d^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{\left\{1 + \frac{[\mathrm{H_2O}]}{\mathrm{K}}\right\}}.$$

Le tableau résume les valeurs obtenues pour les divers aldéhydes à différents pH.

	pH.	$\frac{\mathrm{K}}{[\mathrm{H_2O}]}$.	k_f.	$k_b[\mathrm{H_2O}]$.
o-nitrobenzaldéhyde	3,10	2,3	$1,5.10^{-2}$	$6,6.10^{-3}$
	7,91	2,3	$2\ .10^{-1}$	$8,7.10^{-2}$
	9,11	2,3	1,7	$7,2.10^{-1}$
Nitro-5 furfural	3,10	1	$2,5.10^{-2}$	$2,5.10^{-2}$
	7,91	1	$7,1.10^{-1}$	$7,1.10^{-1}$
Nitro-5 thiophènaldéhyde-2	3,10	2,3	$1\ .10^{-2}$	$4,4.10^{-3}$

En milieu très acide, l'apparition de vagues parasites sur les polarogrammes et les chronopotentiogrammes interdit toute mesure précise. La même raison limite l'étude quantitative, dans le cas du nitro-5 thiophènaldéhyde-2 et du nitro-5 furfural, à des pH inférieurs respectivement à 6 et 8.

Il ressort des résultats chronopotentiométriques que la première vague polarographique correspond sensiblement à un courant de diffusion pure entre pH 3 et 6. Ce résultat, dû à la faible vitesse de déshydratation dans cette région, est en bon accord avec les hypothèses émises précédemment ([5]). L'augmentation de k_f et de k_b en milieu basique dans le cas de l'*o*-nitrobenzaldéhyde semble attribuable à la catalyse par les ions borates plutôt que par les ions $\mathrm{OH^-}$.

([1]) E. Laviron et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 826.
([2]) K. Vesely et R. Brdicka, *Coll. czech. chem. Comm.*, 12, 1947, p. 313.
([3]) J. Stradins, S. Hiller et Y. Yurev, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 129, 1959, p. 816.
([4]) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New-York, 1954, p. 197.
([5]) E. Laviron, *Thèse Sciences*, Dijon, 1961.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la nécessité du zinc comme oligoélément pour la synthèse de quelques aminoacides chez l'*Aspergillus Niger. Note de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le zinc qui intervient directement de façon spécifique dans la synthèse du tryptophane, de la tyrosine et de la phénylalanine chez l'*Aspergillus Niger* est également nécessaire au moins de façon indirecte à la synthèse de l'alanine, de la glycine, de la proline, de la thréonine, de la sérine, de la valine, de la leucine + isoleucine et de l'acide aspartique + glutamique.

Le fait que pour l'*Aspergillus Niger* le zinc soit indispensable à la synthèse des acides nucléiques ([1]) suffirait pour expliquer l'influence de cet oligoélément sur le taux de synthèse des protéines de ce champignon ([2]). Mais comme nous avons eu aussi l'occasion de démontrer que le zinc intervient dans la synthèse des trois aminoacides à noyau benzénique ([3]) il n'était pas exclu que ce métal puisse également intervenir directement dans la synthèse d'autres aminoacides. Nous exposons dans cette Note les premiers résultats obtenus lors des recherches effectuées dans le but d'éprouver cette hypothèse.

Comme précédemment nous avons opéré statistiquement de façon à diminuer les écarts individuels, d'ailleurs faibles, entre les cultures qui, par ailleurs sont conduites simultanément pour les milieux témoins, les milieux pauvres en zinc, et ceux pauvres en zinc, mais additionnés de cadmium, de façon à voir si ce métal, ici aussi, pouvait éventuellement remplacer au moins partiellement le zinc.

Les quantités de protéines synthétisées par les thalles cultivés dans un milieu pauvre en zinc, étant assez faibles, un difficile problème analytique se posait. Ayant contrôlé que la technique de Bizerte, Osteux, Lévy, Geschwind et Li ([4]) légèrement modifiée et déjà employée par nous, avec succès pour la phénylalanine ([5]) était encore valable pour l'alanine, la glycine, la proline, la thréonine, la sérine, la valine, la leucine + isoleucine, et l'acide glutamique + acide aspartique, nous avons suivi la synthèse de ces divers aminoacides dans les protéines extraites suivant la technique de Roberts et coll. ([5]). Dans le thalle témoin, la composition des protéines en divers aminoacides varie très peu au cours du temps au moins après la première phase de la croissance, mais il n'en est plus de même pour les thalles carencés en zinc. Aussi comme précédemment c'est le dosage de l'azote sur une faction aliquote de l'hydrolysat de protéines qui nous a permis de calculer au mieux le poids de celles-ci. Ne pouvant pas réaliser plus de 64 cultures à la fois, celles-ci devant être effectuées dans des récipients en silice transparente, l'expérience a été réalisée en deux temps : dans un premier lot, les milieux des cultures carencées ne renfermaient que 5 μg de zinc par litre, et la récolte n'a été commencée qu'au moment

où le thalle témoin avait atteint la deuxième phase de sa croissance; dans un deuxième lot, les milieux de cultures carencés renfermaient 15 μg de zinc et la première récolte fut faite de façon beaucoup plus précoce. De la sorte l'ensemble des résultats couvrent la totalité de la courbe de croissance et permettent en outre de mieux juger de l'action éventuelle du cadmium qui, nous l'avons montré, n'a d'effet visible sur le poids du thalle qu'en présence de suffisamment de zinc ([7]). De l'examen des résultats qui seront publiés de façon détaillée dans une autre revue, on peut constater les faits suivants : comme nous l'avons déjà publié, le taux de phénylalanine ne varie pratiquement pas au cours du temps pour les témoins (250 μg de zinc par litre de milieu) et sa synthèse qui est la première à s'arrêter semble être de ce fait la cause déterminante de l'arrêt de synthèse protéinique. Mais il n'en est pas de même pour les autres aminoacides étudiés ici. Dans la première phase de la croissance ([8]) le taux de thréonine passe de environ 2 % à environ 4 % pour se stabiliser ensuite; celui de la leucine + isoleucine passe de un peu plus de 4 % à environ 7 % pour se stabiliser ensuite. De façon analogue les taux de sérine et de valine et un peu moins pour la glycine, augmentent dans la première phase de la croissance. Pour les thalles carencés en zinc deux cas se présentent :

1. le milieu renferme 15 μg de zinc. Le taux de tout ce groupe d'aminoacides est plus faible au départ de la culture que pour les témoins, mais dès que le temps de la culture correspond pour les témoins à la moitié de la première phase de croissance, ce taux devient identique dans les cultures carencées en zinc et dans les témoins. L'influence du cadmium est assez variable : pour tous au début, la synthèse est accrue, probablement en raison du zinc et des enzymes apportées par les spores. Dès les premières heures, le cadmium ne semble plus avoir d'effet et la courbe de synthèse en fonction du temps reste parallèle à celle des thalles carencés en zinc, mais sans cadmium, puis vers le début de la deuxième phase de la croissance l'effet du cadmium se manifeste. Mais la synthèse plus rapide que pour les carencés reste inférieure à celle des témoins, prouvant que le cadmium peut remplacer partiellement le zinc mais avec un effet moindre.

2. Dans le milieu renfermant 5 μg de zinc, la synthèse de tous ces aminoacides s'arrête très rapidement. Comme nous l'avons déjà publié pour la phénylalanine, le cadmium n'a pas d'effet, excepté dans les premières heures où son action se trouve très limitée. Pour les autres aminoacides étudiés ici, le cadmium a un effet assez faible qui, sauf pour l'alanine où il se poursuit, s'arrête ou tout au moins se ralentit fortement dès la fin de la première phase de la croissance. Mais il faut remarquer que la carence en zinc produit un effet beaucoup plus important sur la diminution de synthèse de la phénylalanine, de la tyrosine et plus encore du tryptophane que sur tout ce groupe d'aminoacides.

En conclusion le zinc est indispensable dans la synthèse protéinique non seulement par le fait qu'il n'est pas remplaçable intégralement dans

la synthèse des acides nucléiques et des trois aminoacides à cycle benzénique, mais aussi en intervenant dans le taux de synthèse d'autres aminoacides où il n'est également remplaçable que partiellement par le cadmium. Seule une étude ultérieure permettra de dire si son action est directe, comme coenzyme d'enzymes de synthèses ou indirecte en intervenant dans la synthèse de ces enzymes, ce qui semble plus probable, étant donné l'abaissement considérable du taux de zinc qu'il faut réaliser pour mettre ce dernier point en évidence.

(1) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2613.

(2) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 545.

(3) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2237; 250, 1960, p. 2951; 252, 1961, p. 299.

(4) G. BIZERTE et R. OSTEUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1931, p. 50; A. LÉVY, I. GESCHWIND et C. LI, *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 187.

(5) R. B. ROBERTS, D. A. ABELSON, R. B. COWIE, E. T. BOLTON et R. J. BRITTEN, *Studies of biosynthesis* in E. COLI, *Carnegie Inst. Washington*, 607, 1955.

(6) Dans le deuxième lot, les spores étaient plus âgées et le départ de la culture a lieu plus tardivement, expliquant les différences de poids entre les témoins de même âge absolu.

(7) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626.

(8) A la fin de la première phase de la croissance la vitesse de synthèse globale se ralentit, tandis que le mannitol s'accumule dans le thalle. Dans la deuxième phase de croissance ce mannitol est utilisé comme substance de réserve, tandis que la synthèse protéinique s'arrête progressivement. Dans une troisième phase, il y a sporulation et début de lyse du thalle. En fait, cette description est un peu schématique et ne correspond qu'au métabolisme de la majorité des cellules du thalle, car on trouve toutes ces phases mélangées pour une partie de celles-ci.

(Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.)

ENTOMOLOGIE. — *Sur le système digestif et le corps adipeux des* Bathysciinæ *troglobies.* Note de Mme **Sylvie Deleurance**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

A. Larves. — *a.* On sait (¹) que le cycle évolutif des larves de *Bathysciinæ* subit une contraction qui devient extrême chez les espèces les plus évoluées. Ceci nous a conduit à une étude comparative de l'appareil digestif.

1. *Espèces à développement normal* (*Bathysciola schiödtei-grandis*, *Speonomus delarouzei*). — Notons immédiatement que le tube digestif est semblable à celui qu'on rencontre habituellement chez les Coléoptères épigés.

Quand la larve s'alimente, l'intestin antérieur est bref, le ventricule très développé et l'intestin postérieur replié sur lui-même. Par rapport au mésentéron, les longueurs sont respectivement de 1/6 et 1. Les tubes de Malpighi, au nombre de quatre, sont fins.

Le stomodeum : Le pharynx et l'œsophage sont courts; le proventricule peu marqué. La structure histologique de ce dernier est uniforme : épithélium plat, intima chitineuse assez épaisse, tunique musculaire faible. On remarquera, contrairement à *Parabathyscia doderoi* décrit par Menozzi (1936), que le proventricule ne possède pas d'éléments chitineux différenciés (lamelles ou épines). La paroi interne du stomodeum présente quelques plis longitudinaux. Les lèvres de la valvule cardiaque sont petites.

Le mésentéron s'étend du prothorax au 7e segment abdominal; il occupe presque entièrement la cavité viscérale. A la différence de *Parabathyscia*, sa structure est simple; il ne possède pas de cæcum. L'examen histologique montre un épithélium cylindrique formé de cellules à bordure apicale finement striée. Nous n'avons vu ni cryptes, ni cellules régénératrices. La membrane péritrophique naît par délamination. Les lamelles concentriques, soudées dans la région antérieure, se séparent ensuite. Il n'existe pas de système de presse. Nous n'avons pas observé de phénomène de dégénérescence dans l'épithélium digestif. Sur les coupes, les intestins antérieur et moyen n'apparaissent jamais vides. La tunique musculaire reste peu développée.

Le proctodeum comprend une partie ascendante, plus étroite que le ventricule, et une partie descendante, plus grêle, qui se renfle légèrement dans sa région anale. On remarque une dilatation ampullaire sous l'insertion des tubes de Malpighi et un étranglement dans le tiers antérieur de la portion descendante. L'épithélium du proctodeum est plat, son intima chitineuse épaisse. Dans la région rectale, de nombreux replis longitudinaux rétrécissent la lumière. La branche ascendante est encom-

brée de résidus chitineux; la branche descendante est libre. La tunique musculaire est assez peu développée.

Quand la larve, cessant de s'alimenter, entre dans la période prénymphale, on observe de profondes modifications. Le ventricule diminue d'importance : son calibre se réduit des deux tiers et sa longueur de moitié; il ne s'étend pas au-delà du premier segment abdominal. Ses parois s'aplatissant, sa lumière disparaît alors complètement. On ne distingue plus de membrane péritrophique et les tuniques musculaires, surtout la circulaire, s'épaississent. La valvule cardiaque se clôt.

L'appareil digestif *n'est plus fonctionnel.*

2. *Espèces à développement contracté* (*Antrocharis querilhaci*, *Speonomus longicornis*, *Isereus colasi*). — Ici, à sa naissance, la larve possède un appareil digestif non fonctionnel, comparable à celui que nous venons de décrire.

Le ventricule est remarquable par sa petite taille : sa longueur égale le 1/7e de la longueur totale du tube digestif. Le proctodeum, grêle, présente de nombreuses sinuosités; il ne se replie pas sur lui-même mais s'étend régulièrement suivant l'axe du corps. Il égale les 5/7e du système digestif. Par suite de la réduction du ventricule, le proctodeum remonte très haut. Les quatre tubes de Malpighi entourent l'intestin postérieur.

L'étude histologique montre un œsophage étroit. Les cellules épithéliales, très vacuolisées, remplissent complètement le ventricule. On n'aperçoit ni plateau strié ni membrane péritrophique. Le raccourcissement du mésenteron fait paraître très épaisses les tuniques musculaires, surtout la circulaire. La valvule cardiaque, close, forme une sorte de bouchon chitineux. Nous n'avons pu déceler aucun aliment ou résidu, dans tout l'intestin. Signalons parfois, dans le pharynx, des éléments figurés qui seraient d'après Menozzi des Sporozoaires (ce qui, dans le cas présent, est plus qu'improbable) et des corpuscules minéraux (calcaire ?). L'intestin postérieur n'a rien de particulier.

Les tubes de Malpighi sont remarquables par la taille de leurs cellules et l'étroitesse de leur lumière.

On notera que, chez l'embryon, le tube digestif fonctionne. Sa structure est très voisine de celle des larves jeunes parcourant le cycle habituel.

L'intestin moyen, fort long et largement dilaté, égale le proctodeum; sa lumière est remplie de matières.

b. Chez la larve à cycle banal, les réserves paraissent être essentiellement de nature lipidique pendant la période alimentaire, alors que, dans la période prénymphale, elles sont surtout formées de protides (gros grains sidérophiles).

Chez la larve du cycle contracté, les cellules du corps adipeux contiennent, dès l'éclosion, des enclaves sidérophiles dont la nature protidique paraît probable. On n'y rencontre pas les « images négatives » d'inclusions lipi-

diques, si fréquentes chez les larves à développement « dilaté », durant la période alimentaire.

Cette courte étude confirme, sur le plan anatomique, les observations éthologiques concernant les cycles évolutifs. Nous pouvons donc affirmer que la fonction anabolique de la larve disparaît chez les *Bathysciinæ* évoluées.

B. IMAGO. — Nous donnerons un bref aperçu morphologique de l'appareil digestif de l'imago (*Bathysciola schidtöei-grandis, Isereus colasi*).

Assez simple, il ne présente pas les particularités reconnues par Menozzi chez *Parabathyscia doderoi*.

L'intestin antérieur comprend un œsophage bien développé, assez long, auquel fait suite un proventricule dilaté, aux parois armées intérieurement de longues épines dirigées vers l'arrière. Les lèvres de la valvule cardiaque portent quelques fortes épines. Le ventricule se présente comme un sac, renflé dans sa partie médiane. Il possède deux rangs longitudinaux de cæcums, plus longs et plus nombreux dans la portion distale où s'ouvrent les quatre tubes de Malpighi. Trois ou quatre rangs de cæcums ceinturent la région antérieure. L'intestin postérieur est un tube à calibre variable.

Comparé à l'appareil digestif de la larve du cycle classique, les différences essentielles portent sur la présence d'épines chitineuses dans le proventricule et de cæcum mésentériques.

(1) S. GLAÇON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 398.

ENDOCRINOLOGIE. — *Hypophysectomie au début de la gestation et nidation de l'œuf chez la Ratte.* Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau**, présentée par M. Robert Courrier.

Grâce à l'hypophysectomie précoce, on démontre que l'ovaire sécrète durant le 3e jour de la gestation une substance vraisemblablement œstrogénique qui permet la nidation des œufs. Cette sécrétion est la conséquence d'une décharge gonadotrope hypophysaire, de nature probablement lutéinisante, durant la nuit précédente.

Chez la Ratte, la progestérone ne permet pas l'implantation de l'œuf après castration aux 2e ou 3e jours de la gestation [1] (le jour o est celui du bouchon vaginal). L'addition d'œstradiol rend possible la nidation, mais on ne sait pas encore si celle-ci exige, physiologiquement, l'intervention d'un œstrogène. Le problème envisagé ici sera différent : y a-t-il, au début de la gestation, sécrétion d'œstrogène et selon quelles modalités ? La discrète mucification vaginale de la première moitié de la gestation en est un indice; l'aspect proestral du frottis parfois observé au 3e jour et la distension de la capsule ovarienne à cette date témoignent d'une poussée œstrogénique précoce. L'hypophysectomie précoce précise ces faits. Mayer signalait récemment [2] que le transfert au 3e jour de l'hypophyse sous la capsule rénale (qui maintient les corps jaunes fonctionnels) empêche la nidation que rend ensuite possible l'œstradiol, d'où l'hypothèse d'une carence œstrogénique; mais cette explication contredit une de nos observations : la moitié au moins des rattes privées d'hypophyse au 3e jour et recevant de la progestérone nident normalement [3].

Matériel et méthodes. — Des rattes fécondées subissent à des dates variables l'ablation de l'hypophyse, éventuellement suivie d'un transfert sous la capsule rénale. La progestérone est injectée chaque jour par voie sous-cutanée, en général à la dose de 4 mg. La chlorpromazine est injectée par voie sous-cutanée, à raison de 10 mg/kg, 30 mn en moyenne avant l'hypophysectomie.

Les nidations sont vérifiées par laparotomie au 6e jour et éventuellement au 7e jour. Si elles font défaut, on injecte une dose unique de 0,5 μg d'œstradiol (traitement révélateur : T. R.).

Résultats. — Expérience I : *Hypophysectomie au 3e jour.* — *a.* 17 femelles opérées au 3e jour reçoivent ensuite 4 mg de progestérone par jour; 10 nident spontanément, 4 nident après T. R. Nos anciens résultats sont confirmés.

b. Le transfert de l'hypophyse au 3e jour, suivi de 2 mg de progestérone chaque jour, assure les nidations chez 7 femelles sur 7.

c. Cinq rattes analogues à celles de l'expérience I *b* ne reçoivent 2 mg de progestérone que les 3e et 4e jours. Toutes nident normalement.

Les expériences I*b* et I*c* s'opposent à l'idée de carence œstrogénique et

plaident en faveur d'une carence progestéronique. On peut imaginer que le transfert de l'hypophyse limite temporairement la sécrétion de prolactine, d'où carence progestéronique à un moment où la préparatio œstrogénique est bonne. Plus tard, l'activité lutéale retrouve un niveau élevé, mais alors, c'est la préparation œstrogénique qui, trop lointaine, est devenue inefficace.

Expérience II : *Hypophysectomie simple sous chlorpromazine au 3e jour (matin).* — Dans l'expérience I*a*, parmi les rattes sûrement porteuses d'œufs, 71 % seulement nident avant T. R. Supposant que l'anesthésie (à l'éther) pourrait déclencher une décharge gonadotrope favorisant la nidation, nous avons tenté de supprimer cette éventuelle décharge en recourant à la chlorpromazine (4). Sur 12 rattes ainsi traitées avant l'hypophysectomie au 3e jour, 9 nident en temps voulu sous progestérone. Le T. R. n'augmente pas ce chiffre. Loin de s'opposer à la nidation, la chlorpromazine la favorise plutôt, mais son action n'est pas statistiquement significative.

Expérience III : *Hypophysectomie et castration sous chlorpromazine au 3e jour (matin).* — Sur 15 rattes, 4 seulement nident spontanément. Le T. R. porte ce nombre à 12. Ainsi la castration a empêché significativement la nidation chez les deux tiers des rattes susceptibles de nider.

En l'absence de certaines des conséquences du stress supprimées par l'hypophysectomie, le rôle de l'ovaire devient évident. La sécrétion de l'ovaire au cours du 3e jour joue un rôle décisif dans la nidation. Mais cette sécrétion fait obligatoirement suite à un message gonadotrope dont il reste à préciser la date et la nature.

Expérience IV : *Hypophysectomie sous chlorpromazine au 2e jour (soir).* — Sur 8 rattes, aucune ne nide spontanément. 7 le font après T. R. Avec l'expérience II, la différence est hautement significative. On peut affirmer que l'hypophyse libère une gonadotropine dans la nuit séparant le 2e jour et le 3e jour. Au soir du 2e jour, l'hypophyse contient d'ailleurs assez de gonadotropine pour que, en présence de progestérone, le transfert de l'hypophyse dans le rein permette la nidation 3 fois sur 6.

Expérience V : *Nature de la décharge gonadotrope.* — Sept rattes hypophysectomisées le 2e jour au soir reçoivent 100 μg de FSH (NIH), soit aussitôt après l'opération, soit le lendemain matin. Aucune ne nide, mais toutes nident après T. R.

Trois rattes opérées à la même date reçoivent 10 U. I. d'hormone chorionique (Roussel) au matin du 3e jour; toutes nident.

Cinq rattes semblables reçoivent le 3e jour au matin les deux traitements associés. Toutes nident en temps voulu.

Il semblerait que la gonadotropine permettant la nidation serait de nature LH.

Commentaires. — Nos expériences indiquent que, durant le 3e jour, l'ovaire libère une hormone favorisant la nidation, selon toute probabilité

un œstrogène. Cette sécrétion ovarienne fait suite à un message gonadotrope de nature LH délivré durant la nuit précédente. Rien ne permet de dire qu'il s'agit d'une décharge brutale et éphémère; il peut s'agir d'un palier établi durant le 2e jour ou même avant. Cette sécrétion gonadotrope n'a rien à voir avec celle qui se produit durant le cycle normal, dont on peut atteindre la composante hypothalamique dans l'après-midi du 3e jour (procestrus) et qui détermine l'ovulation (5). L'horaire rigoureux de ces phénomènes est d'autant plus remarquable qu'il est étroitement parallèle à celui de la préparation de la trompe, de l'utérus et de l'œuf, comme nous le montrerons dans une prochaine publication.

(1) R. Canivenc, M. Laffargue et G. Mayer, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2208.
(2) J.-M. Meunier et G. Mayer, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1043.
(3) J.-J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 707.
(4) C. A. Barraclough et C. H. Sawyer, *Endocrinology*, 61, 1957, p. 341.
(5) J. W. Everett, C. H. Sawyer et J. E. Markee, *Endocrinology*, 44, 1949, p. 234.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *Culture d'ovaires d'Axolotl sur différents milieux* [1]. Note (*) de M. **Charles L. Foote** et Mme **Florence M. Foote**, présentée par M. Robert Courrier.

Toutes les cellules des ovaires d'Axolotls avant la maturité sexuelle se comportent bien sur un milieu à base de jus d'embryons et de gélose. Le milieu synthétique C/2 est moins favorable à moins qu'on lui ajoute de la testostérone.

Il a été démontré par Ét. Wolff, K. Haffen, M. Kieny et Em. Wolff (1953) [2] que différents organes d'embryon d'oiseaux pouvaient être cultivés avec succès *in vitro* sur des milieux synthétiques et naturels. On a essayé de déterminer si des milieux similaires pouvaient maintenir des ovaires sexuellement différenciés d'Axolotl avant la maturité sexuelle et permettre leur différenciation ultérieure.

On a prélevé des ovaires d'Axolotls de 4 à 5 mois qui avaient été maintenus préalablement dans une solution antibiotique. Les organes ont été coupés en plusieurs morceaux et explantés sur les milieux suivants :

Standard :

Extrait d'embryon de poulet dilué de 50 % dans le liquide de Tyrode...	3 parties
Liquide de Tyrode dilué 2/l dans l'eau bidistillée	3 »
Eau bidistillée	4 »
Gélose à 1 % préparée dans le liquide de Gey	5 »
Pénicilline et mycostatine.	

Synthétique : C/2 (Wolff, 1957) [3] :

	A.	B.
Solution d'acides aminés préparée dans le liquide de Tyrode......	4 parties	2 parties
Eau bidistillée	2 »	4 »
Gélose à 1 % préparée dans le liquide de Gey	9 »	9 »
Pénicilline et mycostatine.		

Synthétique : C/2A avec hormones sexuelles :

25 μg de propionate de testostérone en solution huileuse
ou
25 μg de benzoate d'œstradiol en solution huileuse.

Les explants ont été maintenus en culture au maximum 21 jours. Le tableau I montre le nombre des explants et la durée de la culture.

Les ovaires des animaux témoins ont quelques ovogonies et de nombreux ovocytes de dimensions variées, sans plaquettes vitellines dans leur cytoplasme. L'ovaire est compact, et contient un sac ovarien bien développé.

Les explants qui ont été cultivés pendant 21 jours sur le milieu standard diffèrent des témoins surtout par le fait qu'ils sont moins compacts, avec une certaine prolifération des cellules du stroma (*fig.* 1 et 2).

Le milieu synthétique C/2 A ne maintient pas aussi bien les cellules germinales tandis que les cellules somatiques semblent être dans une bonne

condition (*fig.* 3). Beaucoup de gros ovocytes sont en dégénérescence, même après seulement 10 jours de culture. La chromatine est très visible dans les ovocytes sur ce milieu. Le milieu synthétique dilué C/2 B est moins adéquat que le milieu plus concentré.

TABLEAU I.

Nombre d'explants, milieux utilisés, et durée de culture.

Milieu.	Durée de la culture (jours). 10-12.	14-15.	18-22.
Standard	–	6	51
Synthétique C/2A	14	4	44
» C/2B	6	–	18
» C/2A testostérone	8	–	8
» C/2A œstradiol	8	–	–

L'addition de testostérone au milieu synthétique permet le maintien même des ovocytes avec moins de dégénérescence que sur C/2 seul (*fig.* 4). La gonade garde sa forme compacte caractéristique.

Les explants d'ovaire sur le milieu synthétique additionné de testostérone pendant 10 jours sont maintenus dans une condition identique à celle des témoins. L'œstradiol à la concentration utilisée n'a pas autant d'effet que l'androgène sur le comportement des cellules de l'ovaire. L'état des explants cultivés pendant 10 jours sur un milieu contenant de l'œstradiol est le même que celui des explants qui ont été gardés pendant 21 jours sur un milieu contenant de la testostérone.

L'addition d'androgènes ou d'œstrogènes au milieu de culture synthétique permet un bon maintien des ovocytes. Après culture *in vitro* d'ovaires d'Anoures, on a obtenu les mêmes résultats, comme cela a été décrit pour *Rana catesbeiana* (Foote et Foote, 1959) (4).

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France l'un des auteurs étant Special Research Fellow of the United States Public Health Service.

(2) ET. WOLFF, K. HAFFEN, M. KIENY et EM. WOLFF, *J. Embryol. exp. Morph.*, 1, 1953, p. 55-84.

(3) EM. WOLFF, *Bull. Biol.*, 91, 1957, p. 271-283.

(4) C. L. FOOTE et F. M. FOOTE, *Arch. micr. Morph. exp.*, 48 *bis*, 1959, p. 71-82.

(Department of Zoology,
Southern Illinois University, Carbondale, Illinois, U. S. A. et
Laboratoire d'Embryologie expérimentale
du Collège de France et du C. N. R. S.)

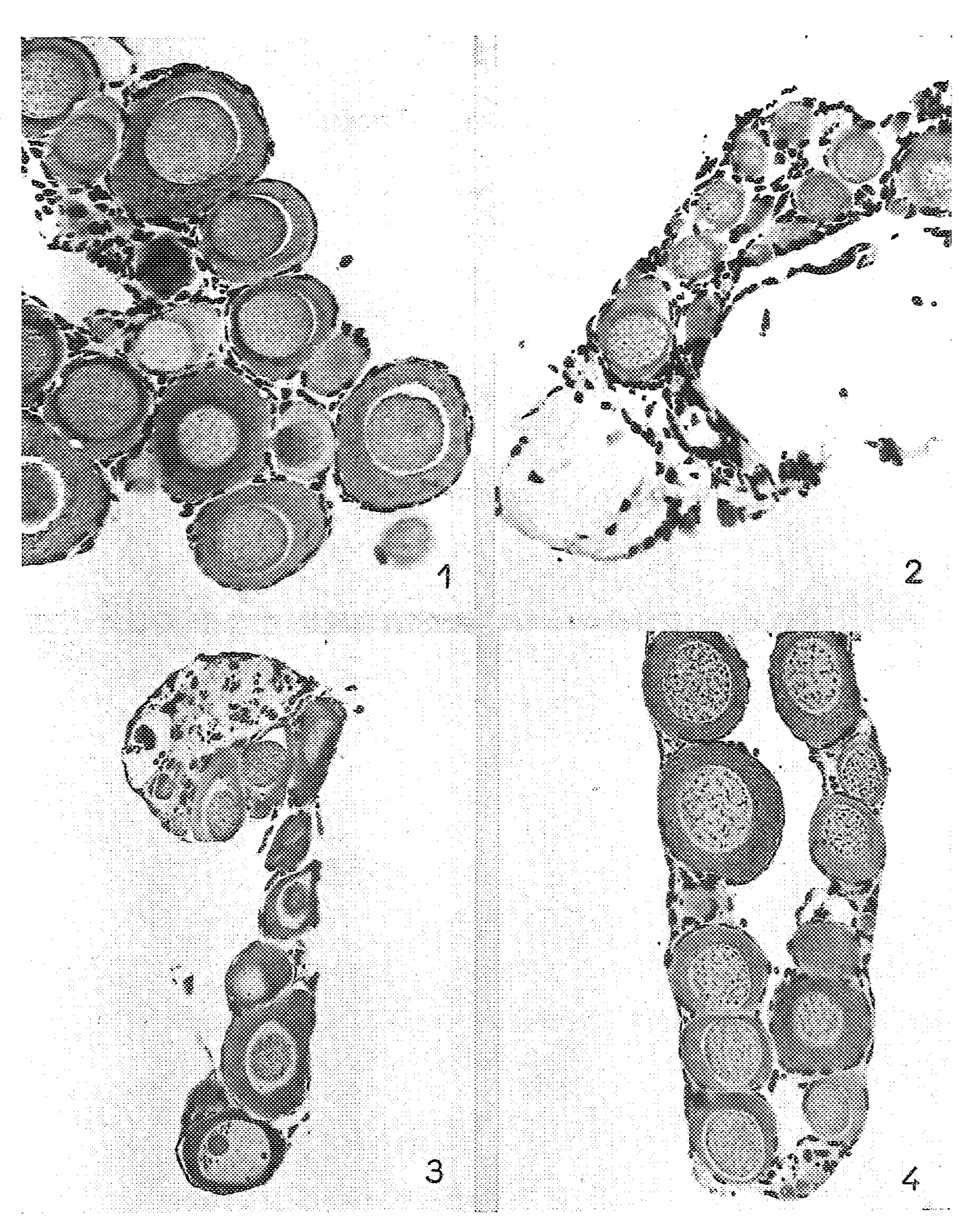


Fig. 1. — Coupe d'un ovaire d'Axolotl témoin. (G × 120.)
Fig. 2. — Coupe d'un ovaire d'Axolotl explanté sur un milieu à base de jus d'embryons et de gélose pendant 21 jours. (G × 120.)
Fig. 3. — Coupe d'un ovaire d'Axolotl explanté sur le milieu C/2 A et gélose pendant 21 jours. (G × 120.)
Fig. 4. — Coupe d'un ovaire d'Axolotl cultivé pendant 21 jours sur le milieu C/2 A et gélose additionné de testostérone. (G × 120.)

BIOLOGIE. — *Corrélations entre les ptérines et le photopériodisme dans la régulation du cycle sexuel chez les Pucerons.* Note de Mlle **Colette L'Hélias**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le cycle des Pucerons les plus primitifs dépend des facteurs externes [Marcovitch, 1924 (1); Wilson, 1938 (2); Bonnemaison, 1951 (3)], à l'encontre des plus évolués, tels le Phylloxéra, qui s'affranchissent de cette contingence et donnent un cycle régulier à plusieurs générations par an.

Les facteurs externes, notamment la longueur du jour et la température joueraient sur l'apparition des formes sexuées et sur la disparition de la viviparité, toujours liée à la parthénogenèse diploïde femelle. L'évolution du cycle sexuel suit la photopériode.

Ces facteurs doivent avoir besoin d'intermédiaires labiles pour agir sur le métabolisme.

On peut se demander si le rôle de « photorécepteur » n'est pas dévolu aux ptérines. On sait, en effet, que leur présence a pu être décelée dans le complexe endocrine rétrocérébral qui contrôle le métabolisme par ses éléments antagonistes [L'Hélias, 1955-1957 (4), (5), (6)] et qu'elles sont capables d'accélérer le processus endocrine de la métamorphose aussi bien que de désorganiser le métabolisme dans certaines conditions de diapause au point de provoquer l'apparition de tumeurs (L'Hélias, 1957). Si elles interviennent, les chances sont grandes de trouver une corrélation entre leurs variations et le cycle sexuel de ces animaux.

Les Pucerons choisis pour cette étude sont *Sappaphis plantaginæ* et *Brevicoryne brassicæ*. Le premier vit alternativement sur le plantain et le pommier, le deuxième, uniquement sur le chou.

a. Sappaphis plantaginea. — L'étude de l'espèce dioécique montre des variations importantes de ces pigments. La comparaison avec l'espèce monoécique mettra en évidence l'apport nutritiel du deuxième hôte.

Pendant l'été, soumis à une photopériode de 16 h, à 20°, les Pucerons aptères femelles vivipares, sur plantain ne présentent que des traces presque invisibles d'isoxanthoptérine (gr. n° 1).

Les Pucerons soumis à un éclairement continu et maintenus sur plantain restent parthénogénétiques vivipares et sont aussi pauvres en ptérines que les animaux exposés à une photopériode longue.

Ceux qui subissent un cycle dioécique, toujours en éclairement continu montrent déjà un enrichissement en ptérines par rapport à ceux maintenus sur plantain. Il n'y a pas d'isoxanthoptérine dans le corps, mais on en trouve une quantité assez importante dans la tête des adultes aptères. La phase ailée migratrice n'en présente plus, mais on en retrouve dans les adultes aptères ovipares qui se nourrissent sur le pommier. La nourriture normale sur deux hôtes a permis malgré l'éclairement continu, le dérou-

lement du cycle normal pour les femelles parthénogénétiques sur le plantain (non ailées et ailées), ovipares non ailées sur le pommier, mais les mâles n'apparaissent pas, malgré l'alternance normale de nourriture; le photopériodisme est obligatoire pour eux.

Par contre, les animaux qui subissent l'éclairement saisonnier, à peu près dépourvus de ptérines en photopériode longue et qui sont devenus migrateurs ailés, nourris sur plantain en photopériode intermédiaire de 14 h, possèdent de la leucoptérine à fluorescence bleu vert, plus abondante dans la tête que dans le corps, et de l'isoxanthoptérine en quantités égales des deux côtés, ce qui semble montrer que les embryons ou les cellules qui les nourrissent en contiennent beaucoup. La différence en isoxanthoptérine par rapport aux animaux élevés en éclairement continu pourrait provenir des embryons mâles.

La photopériode courte d'automne correspond à la différenciation des formes sexuées, les embryons pondus par les migrateurs ailés présentent le polymorphisme, femelles aptères ovipares et mâles ailés. Les différences relevées dans les chromatogrammes sont d'une évidence flagrante. L'isoxanthoptérine monte en flèche du premier au troisième stade larvaire, surtout dans la tête. Cette isoxanthoptérine est accompagnée d'une autre ptérine à fluorescence bleue violette qui correspond par sa couleur et son R_f à la bioptérine.

En éclairement continu, on trouve aussi dans le corps des embryons fraîchement pondus de fortes quantités de xanthoptérine qui décroissent pendant le développement larvaire.

Les *Sappaphis* sont donc capables de donner des femelles ovipares lorsqu'ils ne sont pas soumis à une alternance lumière-obscurité et aussi d'accumuler ou de faire la synthèse de petites quantités de ptérines. Toutefois, une photopériode courte est absolument nécessaire à la formation de ptérines abondantes et à la différenciation des mâles. L'apparition des ptérines paraît obligatoire pour la division réductionnelle chez la femelle puisqu'en éclairement continu sur plantain, il n'y a pas de ptérines et que la descendance des femelles reste diploïde alors que nourries sur les deux hôtes, les femelles 4 AXX deviennent ovipares et donnent des œufs 2 AX haploïdes. La photopériode courte est absolument nécessaire pour synthétiser de fortes quantités de ptérines bleues et violettes qui sont aussi rigoureusement nécessaires pour la différenciation des mâles, autrement dit pour permettre des échanges métaboliques qui conditionnent la perte d'un chromosome, la formule mâle étant 4 AXO et celles des spermatozoïdes 2 AX ou 2 A. Les ptérines paraissent bien liées au cycle sexuel de ces Pucerons. Leur apparition et leur transformation en leucoptérine ou en isoxanthoptérine et en acide ptéridine carboxylique, conditionnées surtout par le photopériodisme permettent de supposer qu'elles sont les intermédiaires photorécepteurs entre l'environnement et le métabolisme permettant la synthèse de facteurs endocrines correspondants. La présence

du deuxième hôte permet une synthèse partielle de pigments, suffisante pour la femelle puisque l'équilibre hormonal se rétablit et qu'elle pond des œufs. Mais que se passe-t-il lorsqu'il n'y a pas de variations de nourriture? *Brevicoryne brassicæ* qui vit sur le chou permet de résoudre le problème. Les expériences à différentes photopériodes sont faites en même temps, ce qui exclut de trop grandes variations dans la composition des feuilles de chou.

b. Brevicoryne brassicæ. — Chez cette espèce, on peut mettre en évidence quatre ptérines, la leucoptérine, l'acide xanthoptérine carboxylique, l'isoxanthoptérine et la bioptérine.

Les ptérines diminuent ou disparaissent en éclairement continu, certaines formes étant incapables d'apparaître comme l'acide xanthoptérine carboxylique. Au contraire, en passant d'une photopériode longue à une photopériode courte, la synthèse suit une courbe ascendante et décuple chez les sexuées. Comme on vient de le voir, le phénomène est beaucoup plus accentué chez le Puceron monoécique *Brevicoryne* que chez le Puceron dioécique *Sappaphis*. Ce dernier trouve une compensation partielle dans son deuxième hôte nourricier qui se traduit du reste par un phénomène biologiquement visible puisque la forme sexuée femelle est capable d'apparaître en éclairement continu, si l'animal est nourri sur pommier, contrairement à *Brevicoryne* qui ne peut se nourrir sur un hôte complémentaire.

(1) S. MARCOVITCH, *J. Agr. Res.*, 27, 1929, p. 513-522; T. H. MORGAN, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, New York, 7, 1910, p. 161-162; H. SCHWARTZ, *E. Zellforsc.*, 15, 1932, p. 645-687.

(2) F. WILSON, *Trans. R. Ent. Soc. Lond.*, 87, 1938, p. 165-180.

(3) L. BONNEMAISON, *Ann. Epiphyt.*, 2, 1951, p. 380; A. HUHN, *Naturwiss.*, 42, 1955, p. 529-530; C. A. LAWSON, *Biol. Bull.*, Woods Hole, 70, 1936, p. 288-307; A. D. LEES, *J. Ins. Physiol.*, 3, 1959, p. 92-117 et 4, 1960, p. 154-175.

(4) C. L'HÉLIAS, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1141.

(5) C. L'HÉLIAS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 770.

(6) C. L'HÉLIAS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1678.

(*C. N. R. S., Laboratoire de Génétique évolutive, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Recherches sur la biologie des animaux myrmécophiles* [1] : *Observations sur le régime alimentaire de* Paussus favieri *Fairm., hôte de la Fourmi* Pheidole pallidula *Nyl.* Note de M. **Georges Le Masne**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Tolérés par leurs hôtes, les Fourmis *Pheidole pallidula*, léchés par elles, les *Paussus favieri* adultes se comportent en prédateurs dans la fourmilière qui les héberge : ils dévorent des larves de *Pheidole*, et l'abdomen d'ouvrières vivantes, qu'ils perforent de leurs mandibules, et maintiennent avec leurs palpes maxillaires. Les Fourmis attaquées, non plus que celles qui se trouvent à proximité, ne manifestent dans ces occasions aucun comportement agressif à l'égard du Coléoptère.

Si les particularités morphologiques très remarquables des *Paussidæ* ont fait l'objet de travaux nombreux, les mœurs de ces Coléoptères sont, par contre, encore fort mal connues. Sans doute sait-on que la plupart vivent dans les fourmilières, mais nous ne disposons d'observations faites sur le vivant que pour une infime partie des 460 espèces que compte la famille. L'étude détaillée du comportement des Paussides et des relations qu'ils entretiennent avec leurs hôtes reste à faire.

A plusieurs reprises, j'ai pu entretenir en nid artificiel des *Paussus favieri* [2] adultes, recueillis dans les nids de la Fourmi *Pheidole pallidula*, dans la zone côtière du département des Pyrénées-Orientales ou de la Catalogne espagnole, et étudier de manière suivie divers aspects de leur comportement. Je rapporterai ici les observations qui ont trait au *régime alimentaire* de *Paussus favieri* et à son *activité de prédateur*.

1° Les *Paussus favieri* ne consomment ni les aliments apportés dans le nid par les Fourmis, ni les déchets de toutes sortes que celui-ci contient. Ils ne pratiquent pas, non plus, d'échange de bouche à bouche avec leurs hôtes; ils ne lèchent pas davantage la surface du corps des Fourmis ou de leurs larves.

2° Les *Paussus favieri* trouvent l'une des sources de leur alimentation dans la *consommation des larves de la Fourmi-hôte*. Peringuey [3] et Escherich [4] avaient déjà mis ce fait en évidence pour d'autres espèces de *Paussus*. Je l'ai observé également chez *P. favieri*, avec quelques détails supplémentaires. Le Coléoptère saisit la larve de *Pheidole* à l'aide de ses palpes maxillaires, longs et incurvés; ses mandibules, aiguës, déchirent le tégument de la larve et s'implantent profondément dans son corps; le *Paussus* en absorbe alors les humeurs (et sans doute aussi une partie des tissus); quelques minutes après, il abandonne la larve, à demi vidée.

J'ai pu amener des *Paussus favieri* à consommer des larves de Fourmis appartenant à un genre différent (*Leptothorax*). Tentant la même expérience, mais avec des larves d'un groupe plus éloigné (*Lasius*), Escherich [5] avait échoué.

Contrairement à certaines indications de Peringuey, je n'ai jamais vu les ouvrières de *Pheidole*, qui passent ou stationnent tout près du *Paussus*

en train de dévorer une larve, intervenir au cours de ce repas, sinon, parfois, pour lécher l'antenne du Coléoptère.

La consommation des larves par les *P. favieri* semble moins fréquente que dans le cas des *Paussus* étudiés par Peringuey. Elle se manifeste moins souvent que l'attaque des ouvrières, que je vais décrire.

3° Les *Paussus favieri* montrent un autre mode d'alimentation, qui n'a jamais été signalé encore. Ils *sucent une partie du contenu de l'abdomen des ouvrières de la Fourmi-hôte*, par une déchirure pratiquée à l'aide des mandibules dans l'une des membranes intersegmentaires.

Durant ce repas, la Fourmi reste vivante, maintenue par les palpes du Coléoptère, qui enserrent son gastre, d'ailleurs de manière assez lâche, semble-t-il. Elle conserve une attitude tout à fait normale et ne manifeste aucune réaction de fuite. Libérée au bout de quelques minutes (et destinée à mourir quelques jours plus tard), la Fourmi ne s'écarte pas, et peut rester longtemps au voisinage du *Paussus*.

Avant d'attaquer une ouvrière, le *Paussus* tâte, et souvent tente de saisir, à l'aide de ses palpes maxillaires, non seulement le gastre d'ouvrières de *Pheidole*, mais aussi d'autres objets de forme et de taille voisines (gastre de soldats, têtes d'ouvrières, etc.). Au contact des palpes du *Paussus*, les Fourmis réagissent rarement par la fuite. Beaucoup plus souvent, l'ouvrière replie ses pattes et les rapproche de son corps, en une attitude qui évoque l'immobilisation-réflexe. La réaction, en tout cas, n'est jamais agressive.

Quant aux Fourmis voisines de celle qui est palpée ou attaquée par le Coléoptère, elles ne manifestent pas davantage de comportement agressif (6). Il n'est pas rare que plusieurs ouvrières lèchent le *Paussus* en divers points de son corps, de manière prolongée, pendant qu'il suce l'abdomen d'une de leurs congénères. Des faits analogues peuvent s'observer lorsqu'un *Paussus* consomme une larve (*voir* plus haut), ainsi qu'en diverses autres circonstances (accouplement des *Paussus*, etc.).

Ainsi les *Paussus favieri* adultes, tout en étant aisément tolérés par les *Pheidole pallidula*, et assez souvent léchés par elles, *se comportent comme des prédateurs* dans le nid de leurs hôtes, à l'égard des larves de fourmis et plus souvent encore à l'égard des ouvrières. Les *Pheidole* ne manifestent, à l'occasion de ces attaques, aucun comportement agressif, bien au contraire.

Il conviendrait, mais j'y reviendrai ailleurs, de rechercher la place que ces faits peuvent trouver dans l'ensemble de nos connaissances sur les relations entre Fourmis et animaux myrmécophiles.

(1) *Ibid.*, I : *Cf.* LE MASNE, *Bull. Soc. Ent. Fr.*, 46, 1941, p. 110-111.

(2) *P. favieri* fait partie du groupe (genre, ou sous-genre, selon les auteurs) des *Edaphopaussus* Kolbe (1920).

(3) *Proc. Ent. Soc. London*, 1886, p. 34-37; *Trans. South Afric. Phil. Soc.*, 10, 1897, p. 3-42.

(4) *Z. wiss. Insekten-Biol.*, 2e série, 3, 1907, p. 1-8.

(5) *Zool. Jahrb.*, *Abt. Syst.*, 12, 1898, p. 27-70.

(6) Il convient de préciser qu'en d'autres circonstances les *Pheidole* sont parfaitement capables d'attaquer les *Paussus favieri*, de les tuer et de les démembrer.

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude du contrôle des changements de coloration chez* Ligia oceanica *L.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Gabriel Johnson**, transmise par M. Albert Vandel.

L'ensemble du système nerveux de *Ligia oceanica* secrète une hormone contractant les mélanophores. Seule la chaîne nerveuse ventrale élabore une hormone capable de contracter les xanthophores.

De nombreux auteurs ont étudié l'effet de l'injection d'extraits de différentes parties du système nerveux de *Ligia* et d'*Idotea* sur les mélanophores de ces deux types de Crustacés Isopodes. La plupart d'entre eux, après Kleinholz [1], ont observé que l'injection d'extraits de têtes contracte les mélanophores. Enami [2] note que ces extraits injectés à des animaux clairs provoque un léger étalement des mélanophores. Nagano [3] constate un effet plus puissant des extraits préparés de nuit. Amar [4] observe un effet contractant de l'injection ou de l'implantation de ganglions cérébroïdes et de chaîne nerveuse abdominale, mais note l'absence d'action d'extraits ou d'implantats d'organe X de *Sphæroma serratum* et de glande du sinus d'*Idotea* sur les mélanophores d'*Idotea baltica.* Les extraits de glande du sinus provoquent cependant un étalement moyen des chromatophores chez les animaux clairs, comparable, d'après l'auteur, à l'effet de l'injection-contrôle d'eau de mer. Fingerman [5] observe chez *Ligia* (?) *exotica* une dilatation des mélanophores sous l'effet de l'injection d'extraits de glande du sinus, de chaîne nerveuse thoracique, des ganglions optiques, du cerveau et des connectifs périœsophagiens.

Nous avons montré dans une Note précédente [6] que *Ligia oceanica* L. présente deux types de chromatophores : des mélanophores et des xanthophores. L'étude du contrôle des mouvements pigmentaires des xanthophores, très abondants sur les segments thoraciques 2, 5, 6 et 7, sur les 4e et 5e segments du pléon et sur le telson a été négligée par les auteurs précédents.

La présente Note étudie l'action d'extraits de différentes parties du système nerveux de *Ligia oceanica* sur les deux types de chromatophores d'individus de la même espèce.

Des extraits de têtes de *Ligia* dans une solution saline isotonique de l'hémolymphe ont été constitués à différentes concentrations : 1, 2, 3 et 20 têtes par centimètre cube de solution. L'extrait d'une seule tête est déjà actif mais ne provoque qu'une contraction moyenne des mélanophores (indice 3 de l'échelle de Hogben et Slome 1931). L'extrait de trois têtes provoque une contraction presque maximale (indice 1-2), mais cependant moins rapide (9 mn) que ceux de 20 têtes (3 mn). Le retour

à l'état initial est amorcé 20 mn après l'injection et est complet au bout de 1 h. Les extraits effectués à partir d'individus clairs sont plus actifs que ceux provenant de donneurs à mélanophores étalés. Enfin les extraits préparés de nuit sont plus actifs que ceux de jour.

L'action sur les xanthophores étalés est nulle, quelle que soit la concentration de l'extrait injecté. L'injection de ces extraits à des individus à chromatophores contractés provoque une dilatation légère (indice 3), tardive (30 mn à 1 h) et durable des deux types de chromatophores, comparable à l'effet de l'injection-contrôle de solution saline. Les extraits de protocérébron amputé des pédoncules optiques, ceux de pédoncules optiques (avec l'organe X et la glande du sinus), ceux du cerveau postérieur (deuto et tritocérébron) et des connectifs périœsophagiens ont le même effet que les extraits de têtes.

Les extraits préparés à partir de la chaîne nerveuse thoracique ou abdominale ou de l'ensemble de la chaîne nerveuse ventrale, sont actifs dès la concentration d'une chaîne par centimètre cube. Ces extraits contractent à la fois les mélanophores et les xanthophores. La contraction de ces derniers débute aussi rapidement que celle des mélanophores, mais est plus progressive et plus durable : les mélanophores sont déjà revenus à l'étalement initial alors que les xanthophores offrent leur maximum de contraction, 1 h après l'injection.

Les extraits de chaîne nerveuse ont le même effet que les extraits de têtes et les injections-contrôle de solution-saline sur les individus à chromatophores contractés : on observe le même étalement léger et durable des pigments.

Il apparaît que l'ensemble du système nerveux de *Ligia oceanica* sécrète une hormone contractant les mélanophores, mais que seule la chaîne nerveuse ventrale élabore une substance capable de contracter les xanthophores. L'observation de coupes histologiques de l'ensemble du système nerveux, colorées à la fuchsine-paraldéhyde de Gabe ou à l'azan, nous ont révélé l'existence de cellules neurosécrétrices disséminées, non seulement dans les centres neurosécréteurs connus du cerveau, mais également dans les ganglions nerveux de la chaîne ventrale, où Amar ([4]) n'avait pu les mettre en évidence chez *Idotea baltica tricuspidata*.

Il ne semble pas exister d'hormone étalant le pigment des chromatophores : l'effet des injections d'extraits sur les animaux clairs peut être interprété comme le résultat d'une dilution des contractines. Il est à remarquer que la contraction des mélanophores provoquée par l'injection d'extraits de têtes ou de chaînes nerveuses ventrales est comparable du point de vue de sa rapidité à celle qu'on observe lorsqu'on fait passer un individu du fond noir ou de l'obscurité totale au fond blanc éclairé. Nous avons observé en effet dans ce cas que l'indice de concentration du pigment passe de 5 à 2 en 6 à 9 mn, l'état de contraction totale étant atteint en 20 mn.

Il paraît donc légitime de penser que l'adaptation chromatique lors du passage du fond noir au fond blanc s'effectue par libération d'une hormone analogue à celle que contiennent les extraits injectés, c'est-à-dire une mélanophoro-contractine. Cette dernière doit être distincte de la xanthophoro-contractine.

(*) Séance du 11 septembre 1961.

(1) *Biol. Bull.* 72, 1937, p. 24-36.
(2) *Japan J. Zool.* 9, 1941, p. 515-531.
(3) *Sc. Rep. Tohoku Univ.* 4th Sec (Biol), 18, 1949, p. 167-175.
(4) *Thèse*, Paris, 1950.
(5) *Tulane Stud. Zool.* 3, 1956, p. 139-148.
(6) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1224.
(7) *Proc. Roy. Soc. London*, B, 125, 1938, p. 250-263.

HISTOCHIMIE. — *Contribution à la connaissance de la glande pinéale de* Bos taurus *L., d'*Ovis aries *L. et de* Sus scrofa *L.* Note de Mlle Lucie Arvy, présentée par M. Maurice Fontaine.

Pauvres en lipides soudanophiles et osmiophiles, dépourvus de substances métachromatiques et d'acétylcholinestérase, les pinéalocytes sont extrêmement riches en succinodéshydrogénase et en leucyl-β-naphtylamidase; ils ont une forte activité phosphomonoestérasique acide et une faible activité tryptaminoxydasique. Les vaisseaux pinéaux hydrolysent le glycérophosphate et l'adénosine triphosphate.

Si des recherches de tous ordres ont contribué à la connaissance de la pinéale chez les Oiseaux, le Lapin, le Chat et surtout le Rat, la glande pinéale des gros Mammifères n'a guère été utilisée que pour la préparation d'extraits, avec des vues thérapeutiques. Il semble que seul *Ovis aries* ait été le sujet d'expériences : la pinéalectomie provoquerait une sexualité précoce, s'opposerait à la croissance des cornes et augmenterait la production de la laine (1).

L'histogenèse (2) et la morphologie des glandes pinéales d'*Ovis aries*, de *Bos taurus* et de *Sus scrofa* a été examinée à diverses reprises, à l'aide de techniques variées de (3) à (6) mais nous ne savons rien des activités enzymatiques de ces glandes. Cependant quelques recherches (7), (8), (9), effectuées sur coupes à la paraffine, après fixation par l'alcool ou par l'acétone, ont montré que la glande pinéale de quelques Mammifères contient des phosphatases; des recherches récentes ont décelé une forte activité succinodéshydrogénasique chez *Rattus* (9), (10), (11), *Felis catus* et onze espèces de Rongeurs (*Sciuridæ*, *Heteromyidæ* et *Cricetidæ*); il existe une activité phosphorylasique dans la glande pinéale du Rat (12) et la glande de ce même Rongeur hydrolyse faiblement l'acétate de β-naphtyle et les « tweens » 40 et 60 (9).

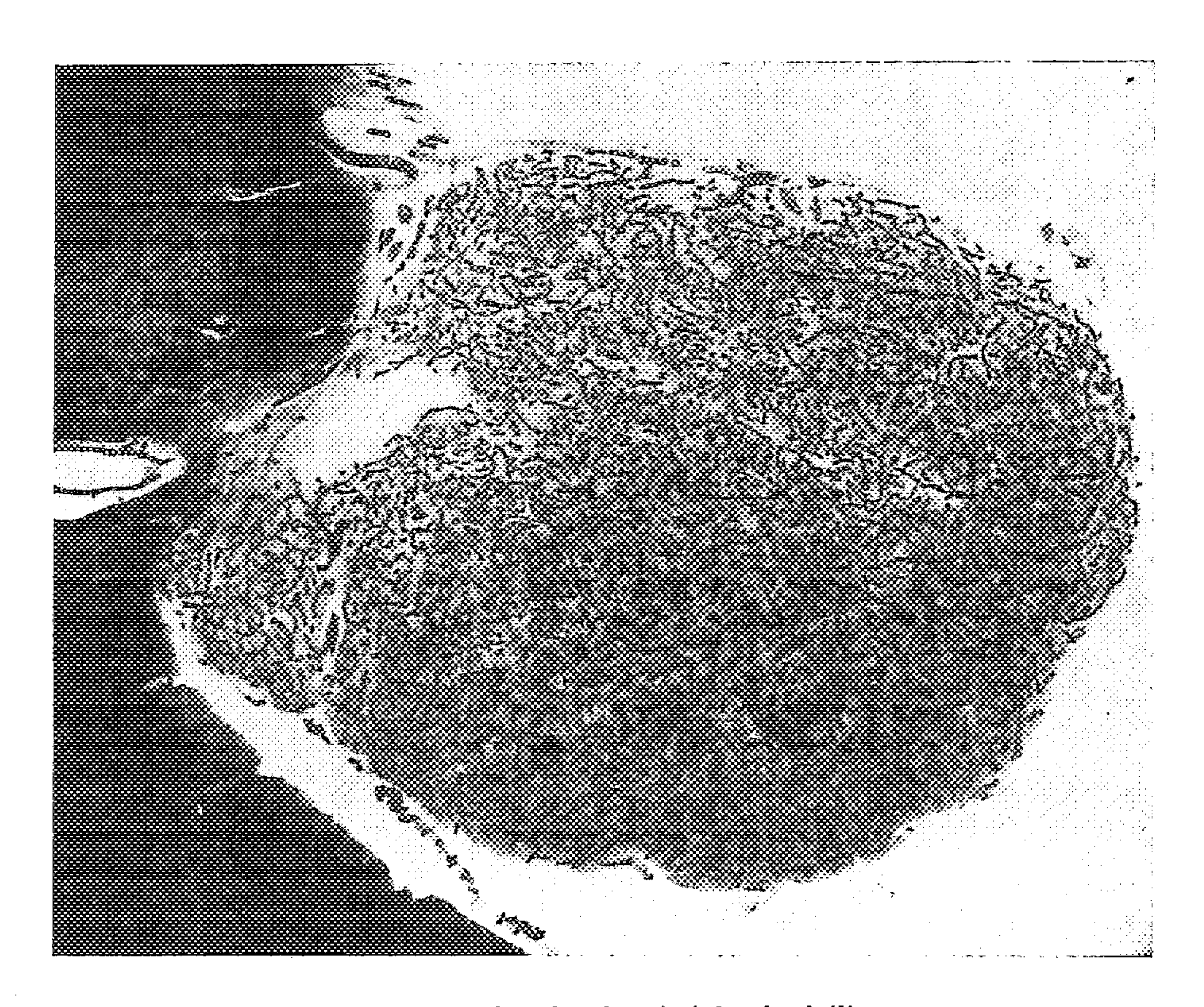
La découverte récente de l'élaboration par la glande pinéale d'amines biogènes (13), de mélatonine (14), d'adrénoglomérulotropine et d'un facteur inhibiteur de la stéroidogénèse surrénalienne (15) est venue accroître l'intérêt de cette glande.

J'ai recherché quelques activités enzymatiques histochimiquement décelables, sur coupes à la congélation, à l'aide de courtes incubations, dans les bains classiques, soit sur glande fraîche, soit sur glande fixée pendant peu de temps par le formol à 10 % neutre et froid.

La recherche des activités estérasiques carboxyliques ne permet de déceler qu'une faible activité acétylnaphtolestérasique et butyrylcholinestérasique; l'absence d'acétylcholinestérase histochimiquement décelable, sauf au niveau de filets nerveux inféodés aux vaisseaux de la moitié postéroventrale de la glande pinéale constraste avec la forte activité acétylcholinestérasique des noyaux habénulaires et permet de se convaincre que la

glande pinéale diffère radicalement du tissu nerveux; à cet égard les colorations par le bleu de toluidine, par les rouges Soudan et le tétroxyde d'osmium, montrent que la glande tranche sur les autres formations du toit diencéphalique par son orthochromasie et sa relative pauvreté en lipides.

Les glandes pinéales d'*Ovis*, de *Bos* et de *Sus* que nous avons examinées n'oxydent que faiblement la tryptamine et pas du tout la tyramine et l'histamine. Elles ont, par contre, une très forte activité succinodéshydrogénasique et leur activité leucyl-β-naphtylamidasique est considérable, beaucoup plus forte que celle de toute une série d'autres tissus; seule la



Aspect de la glande pinéale du bélier
après mise en évidence de l'activité phosphomonoestérasique alcaline.
(Méthode au glycérophosphate de sodium, incubation 20 mn.)

glande parathyroïde de ces animaux a une activité leucyl-β-naphtylamidasique aussi forte; cette activité est d'autant plus remarquable que les formations nerveuses pré-pinéales en sont dépourvues.

La recherche d'une activité phosphomonoestérasique en milieu alcalin, fait apparaître une très forte activité, électivement localisée sur un réseau capillaire profus, qui enserre des îlots de pinéalocytes (*fig.*) L'adénosine triphosphate est hydrolysé au niveau d'un réseau vasculaire moins dense, de type artériolaire. En milieu acide, les pinéalocytes hydrolysent fortement

le glycérophosphate de sodium, alors que les formations diencéphaliques voisines n'ont pas ce pouvoir.

Remarques. — L'extrême densité du réseau vasculaire pourvu d'activité phosphomonoestérasique alcaline et d'adénosine triphosphatase permet de comprendre le rapide « turnover » des phosphates au niveau de la glande pinéale (16), (17), (18).

Conclusion. — La densité du réseau vasculaire pinéal, la richesse des pinéalocytes en leucyl-β-naphtylamidase, en succinodéshydrogénase et en phosphomonoestérase acide caractérisent la glande pinéale; sa pauvreté en lipides, l'absence de métachromasie, mis à part les rares fibres nerveuses venues des commissures habénulaire et postérieure, l'absence d'acétylcholinestérase, montrent que la glande pinéale est une formation singulière non apparentée au système nerveux.

(1) R. Demel, *Beitr. klin. Chir.*, 147, 1929, p. 66-70.
(2) H. E. Jordan, *Amer. J. Anat.*, 12, 1911, p. 249-275 et *Anat. Rec.*, 22, 1921, p. 275-285.
(3) G. Cutore, *Arch. ital. Anat.*, 9, 1911, p. 402-464 et 599-659.
(4) R. Amprino, *Arch. ital. Anat. Embriol.*, 34, 1935, p. 446-485.
(5) G. Godina, *Arch. ital. Anat. Embriol.*, 40, 1938, p. 459-490.
(6) B. Mazzuchelli, *Monit. zool. ital.*, 58, 1950, p. 1-6 et *Riv. pat. nerv.*, 71, 1950, p. 185-189.
(7) G. B. Wislocki et E. W. Dempsey, *Endoc.*, 42, 1948, p. 56-72.
(8) S. Mikami, *Tohoku J. agr. Res.*, 2, 1951, p. 41-48.
(9) E. H. Leduc et G. B. Wislocki, *J. comp. Neurol.* p., 97, 1952, 241-279.
(10) N. Shimizu et N. Morikawa, *J. Histochem. Cytochem.*, 5, 1957, p. 334-345.
(11) W. B. Quay, *Amer. J. Physiol.*, 196, 1959, p. 951-955 et *Physiol. Zool.*, 33, 1960, p. 206-212.
(12) N. Shimizu et M. Okada, *J. Histochem. Cytochem.*, 5, 1957, p. 459-471.
(13) N. J. Giarman et M. Day, *Biochem. Pharm.*, 1, 1958, p. 235.
(14) A. B. Lerner, J. D. Case, Y. Takahashi, T. H. Lee et W. Mori, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2587 et A. Pellegrino de Iraldi et E. de Robertis, *Experientia*, 17, 1961, p. 122.
(15) G. Farrell, *Fed. Proc.*, 19, 1960, p. 601-604.
(16) U. Borell et A. Orström, *Acta physiol. scand.*, 10, 1945, p. 231 et *Biochem. J.*, 41, 1947, p. 398-403.
(17) M. Reiss, F. E. Badrick et J. M. Halkerston, *Biochem. J.*, 44, 1949, p. 257.
(18) G. F. Brewer et W. B. Quay, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 98, 1958, p. 361-364.

(Laboratoire de Physiologie du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Inhibition de l'activité du tissu conjonctif consécutivement à la modification du mode de la glycolyse.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annick de Vomecourt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Pour diminuer l'activité du tissu conjonctif, le sérum antihyaluronidase peut être remplacé par une association d'antithyroïdiens et d'activateurs artificiels de la glycolyse, ce qui bloque la diffusion intradermique du bleu trypan et, en même temps, le métabolisme. L'accumulation consécutive des molécules dans la cellule entraîne l'augmentation de l'hydratation et l'expulsion des sels minéraux.

Il a été montré que l'activité du tissu conjonctif peut être inhibée par le sérum antihyaluronidase [1], qui, bloquant l'enzyme responsable de la dépolymérisation des mucopolysaccharides, augmente la viscosité et ralentit l'activité des échanges. Une diminution aussi importante du métabolisme conjonctif peut être obtenue par un procédé tout différent : il consiste à substituer, à la thyroxine, des activateurs artificiels de la glycolyse, ce qui paralyse à la fois la diffusion des colorants et l'activité du métabolisme.

1. En considérant d'abord la diffusion intradermique des colorants, il est remarquable que l'association de certaines substances en un mélange bien défini peut exercer une inhibition presque totale de cette diffusion.

Dans nos expériences, un lot de rats albinos subit d'abord l'injection sous-cutanée de la substance expérimentée et, après un repos de 30 à 40 mn, l'injection intradermique de 0,1 ml de bleu trypan en solution à 1 %. La diffusion du colorant est d'une grande régularité chez les témoins : l'aire colorée augmente au cours des premières heures et se stabilise en restant perceptible pendant plusieurs jours.

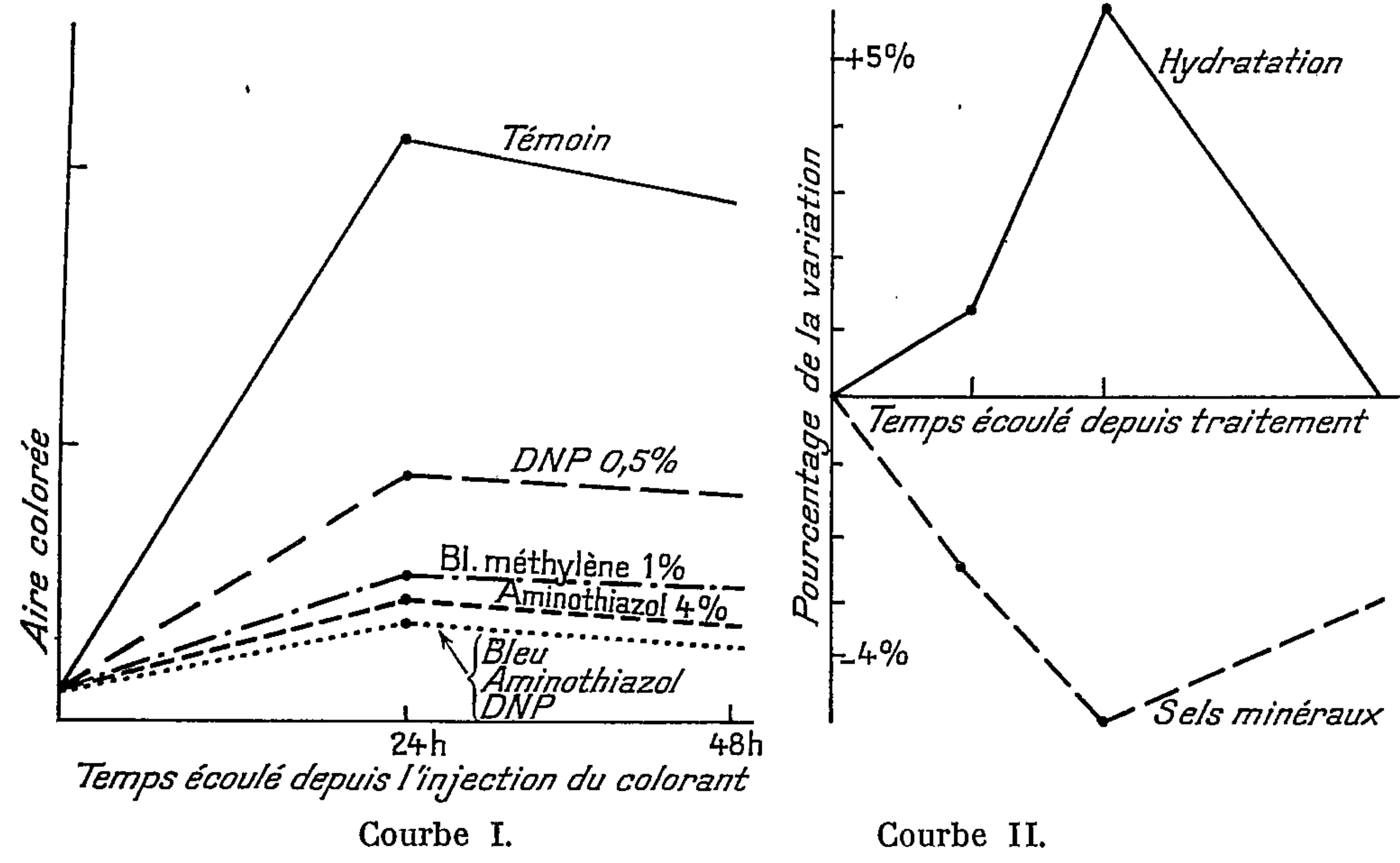
Les substances expérimentées se divisent en deux groupes; d'une part, les antithyroïdiens (l'aminothiazol, le thiouracile et la thiourée) et, d'autre part, les activateurs artificiels de la glycolyse, tels que le bleu de méthylène qui augmente de 20 fois la glycolyse *in vitro* de l'érythrocyte (Warburg) et le dinitrophénol qui active la glycolyse avec hyperthermie (Mayer et Plantefol).

Le mélange de thiouracile et de thiourée et surtout l'aminothiazol seul entraînent le ralentissement de la diffusion. Le bleu de méthylène est d'une efficacité comparable; l'action du dinitrophénol est moins marquée. Mais le mélange de ces deux groupes de substances (l'aminothiazol, le bleu de méthylène et le dinitrophénol) entraîne une inhibition presque totale de la diffusion (courbe I).

Or la vitesse de diffusion des colorants constitue un test de l'activité tissulaire, ce qui a été démontré par l'étude du sérum antihyaluronidase : la diminution de la perméabilité s'accompagne du ralentissement du métabolisme (augmentation de la durée de la cicatrisation et, en même temps, diminution de la radiosensibilité).

2. Nous possédons ainsi, après le sérum hyaluronidase, un deuxième procédé pour ralentir le métabolisme conjonctif, mais par un mode d'action très différent.

Tout d'abord, la thyroxine intéresse principalement la vitesse de destruction et de reconstitution des composés protoplasmiques. Chez le Rat, l'injection de thyroxine augmente de 37 % les échanges respiratoires quand l'animal est alimenté avec des protéines et de 14 % seulement dans le cas des glucides (Abderhalden et Herbsteiner) : ce qui établit l'intervention de la thyroxine dans le couplage de la glycolyse avec le métabolisme protéique. Au contraire, les activateurs artificiels de la glycolyse sont sans action sur les protéines. Leur association avec l'aminothiazol qui neutralise



Courbe I. Courbe II.

Courbe I. — L'injection intradermique du bleu trypan est pratiquée 40 mn après l'injection de la substance expérimentée. Les courbes qui indiquent les surfaces progressivement occupées par la diffusion montrent que cette dernière est presque totalement arrêtée après l'injection de l'aminothiazol avec le bleu de méthylène et le dinitrophénol.

Courbe II. — La surcharge tissulaire en glucose et en matériaux inemployés de la synthèse protéique est compensée par l'afflux d'eau et l'expulsion des sels minéraux (maximum 30 à 40 mn après le traitement de l'animal par le mélange ci-dessus indiqué).

la thyroxine entraîne une modification totale du type de la glycolyse, en la rendant indépendante de la synthèse protéique. La glycolyse reste très active, accompagnée d'hypothermie (²) (32°,5 contre 36° chez l'animal normal) et d'hyperglycémie (1,26 g contre 1 g). Cette hyperglycémie, aussi bien que l'accumulation des produits inemployés de la synthèse protéique, entraîne une surcharge des molécules dans le tissu, surcharge compensée par un afflux d'eau (+ 5,7 %) et par une expulsion des électrolytes (— 4,8 %). La courbe II montre le synchronisme de ces mouve-

ments inverses (dosages effectués sur la peau prélevée à des intervalles variables après l'injection).

Cette augmentation de l'hydratation constitue la différence essentielle avec le mode d'action du sérum antihyaluronidase. Ce dernier n'entraîne pas de surcharge de molécules dans le tissu et s'accompagne au contraire d'une diminution de l'hydratation. Cette opposition est vérifiée par l'expérience, puisque l'injection simultanée des facteurs de la glycolyse et du sérum antihyaluronidase reste sans effet sur la diffusion et le métabolisme.

En résumé, en substituant, à la thyroxine, des activateurs artificiels de la glycolyse, on diminue en même temps la perméabilité du tissu conjonctif et l'activité de son métabolisme. L'intérêt de ce traitement réside dans la radioprotection remarquable qu'il confère au tissu conjonctif.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 32.

(2) Contrairement à l'hyperthermie qu'il provoque quand il est employé isolément, le dinitrophénol provoque, quand il est associé avec le bleu de méthylène et l'aminothiazol, une hypothermie qui atteint son maximum 30 mn après l'injection et persiste pendant une vingtaine d'heures.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Bilan immunologique de quelques liquides extra-vasculaires.* Note de MM. **Michel Gleye** et **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le liquide de pleurésie séro-fibrineuse humaine contient le même antigène spécifique, absent du sérum sanguin, que celui que nous avons décrit antérieurement dans le liquide d'ascite cirrhotique.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons démontré la présence d'un antigène spécifique dans le liquide d'ascite cirrhotique et son absence dans le sérum sanguin humain, ainsi que l'identité des antigènes du liquide synovial et du sérum sanguin chez le Cheval.

Dans cette Note, nous présentons les résultats obtenus dans l'étude du liquide de pleurésie séro-fibrineuse d'origine tuberculeuse de l'Homme, du contenu de l'abcès à l'essence de térébenthine chez le Rat au 5e jour de son évolution et du liquide céphalo-rachidien de Bovin.

Les immunsérums sont obtenus chez des lapins par une technique exposée dans une Note antérieure ([1]). L'analyse immunologique est faite par la technique d'Ouchterlony.

Nous avons étudié deux liquides de pleurésie séro-fibrineuse, ils nous ont donné des résultats identiques. La figure 1 nous montre que le sérum humain ne sature pas complètement le sérum antiliquide pleural. Il existe donc, dans le liquide de pleurésie séro-fibrineuse d'origine tuberculeuse, un antigène qui n'existe pas dans le sérum humain normal. Sur ce même cliché, nous observons dans l'épreuve complémentaire de saturation de l'antisérum humain, par le liquide pleural, deux très fins traits à l'égard des godets du sérum humain et du liquide pleural. Ce fait que nous avons étudié ailleurs ([2]), prouve que deux composants antigéniques du sérum sont présents à l'état de traces dans le liquide de pleurésie. De plus, nous n'avons pas retrouvé cet antigène dans les milieux de culture du bacille tuberculeux. Nous avons étudié à l'immunoélectrophorèse le liquide d'ascite cirrhotique et le liquide de pleurésie séro-fibrineuse. Le trait de précipitation qui persiste après saturation de l'antisérum homologue par le sérum humain, montre que ces deux antigènes ont une mobilité des β-globulines. A l'aide de la technique d'Ouchterlony, nous voyons que ces deux antigènes sont identiques immunologiquement (*fig.* 2).

La figure 3 nous montre que le sérum de rat sature complètement le sérum antiabcès, donc l'abcès expérimental ne contient pas d'antigène spécifique. L'épreuve complémentaire de saturation de l'antisérum de rat par le contenu de l'abcès montre qu'un antigène du sérum sanguin est absent dans le contenu de l'abcès.

La figure 4 nous montre que le sérum bovin sature complètement le sérum antiliquide céphalo-rachidien. L'épreuve complémentaire de satu-

ration du sérum antisérum bovin par le liquide céphalo-rachidien montre un phénomène analogue à celui observé dans la figure 1. Donc, un antigène du sérum sanguin n'est présent qu'en faible quantité, dans le liquide céphalo-rachidien. Ainsi, le liquide céphalo-rachidien contient tous les antigènes du sérum sanguin et uniquement ceux-ci.

Nous avons, aussi, appliqué cette méthode à la comparaison du sérum de cobaye mâle et du sérum de cobaye femelle en gestation, ce qui nous a

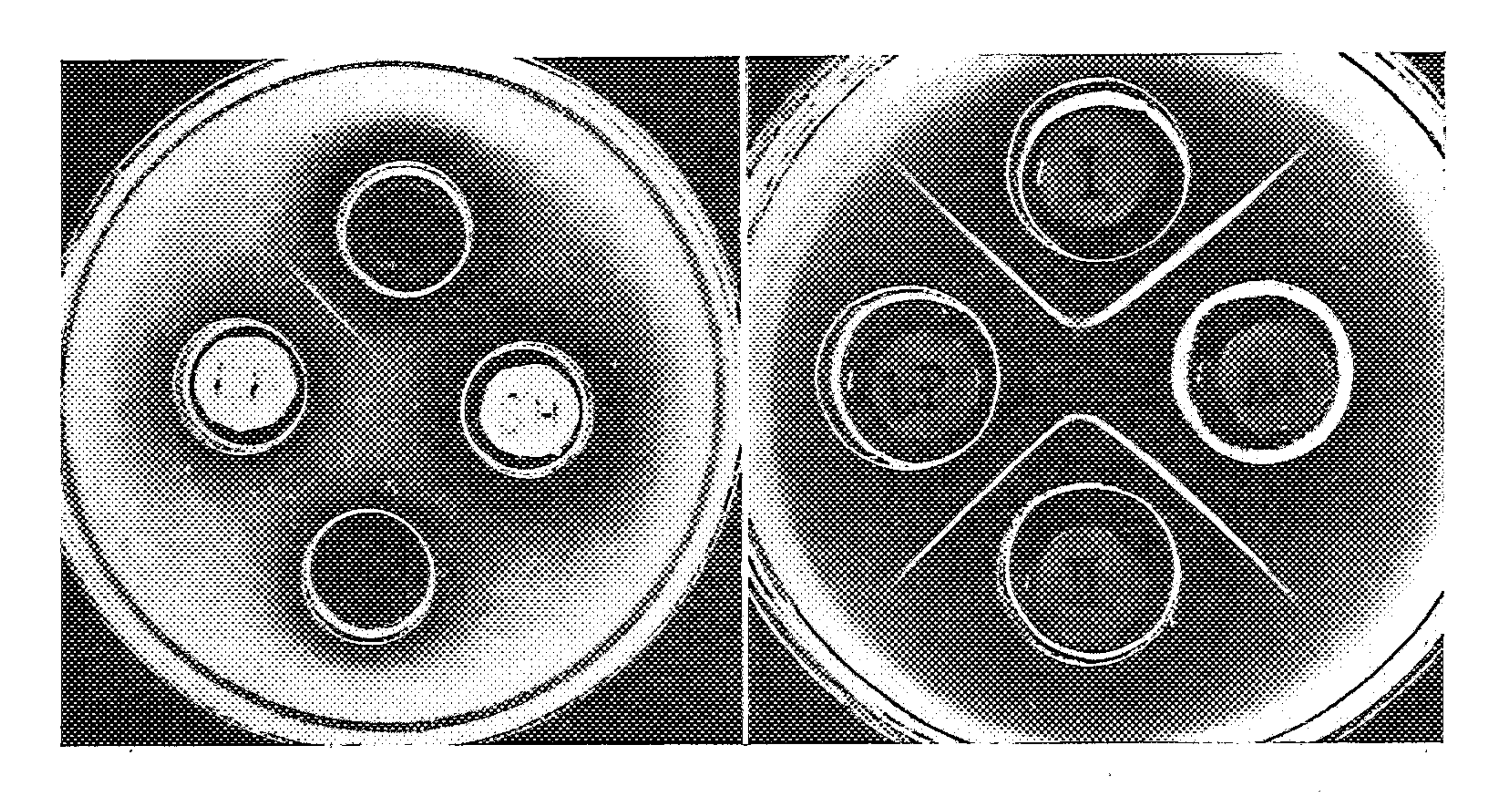


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Analyse immunologique du liquide de pleurésie séro-fibrineuse.
(Méthode d'Ouchterlony.)

Godet *du haut* : Sérum antiliquide pleural saturé en sérum humain.
» *de gauche* : Liquide pleural.
» *de droite* : Sérum humain normal.
» *du bas* : Sérum antisérum humain saturé en liquide pleural.

Fig. 2. — Analyse immunologique du liquide pleural et du liquide d'ascite.

Godet I : Antiliquide d'ascite saturé en sérum humain.
» II : Antiliquide pleural saturé en sérum humain.
» LP : Liquide pleural provenant de pleurésie séro-fibrineuse.
» As : Liquide d'ascite provenant de cirrhose éthylique.

permis de constater qu'il n'y avait aucune différence antigénique entre ces deux sérums, malgré l'existence d'un syndrome biochimique très particulier à la gestation (3).

Nous voyons donc que l'utilisation simultanée de sérums antisérums et de sérums antiliquides extra-vasculaires nous permet d'établir un véritable bilan immunologique des liquides extra-vasculaires. Au point de vue physiopathologique, nous ne savons pas si cet antigène spécifique, trouvé dans le liquide d'ascite et de pleurésie, est lié à un processus pathologique ou bien, s'il est normalement présent dans les liquides baignant les grandes

séreuses. Notons, toutefois, que nous ne trouvons pas d'antigène spécifique dans l'abcès expérimental du Rat. Quoi qu'il en soit, l'antigène présent dans le liquide pleural et péritonéal ne peut être drainé logiquement que par les lymphatiques et son absence de la grande circulation nous suggère l'existence d'un mécanisme de filtrage remarquablement sélectif, soit au niveau des ganglions, soit au niveau du poumon.

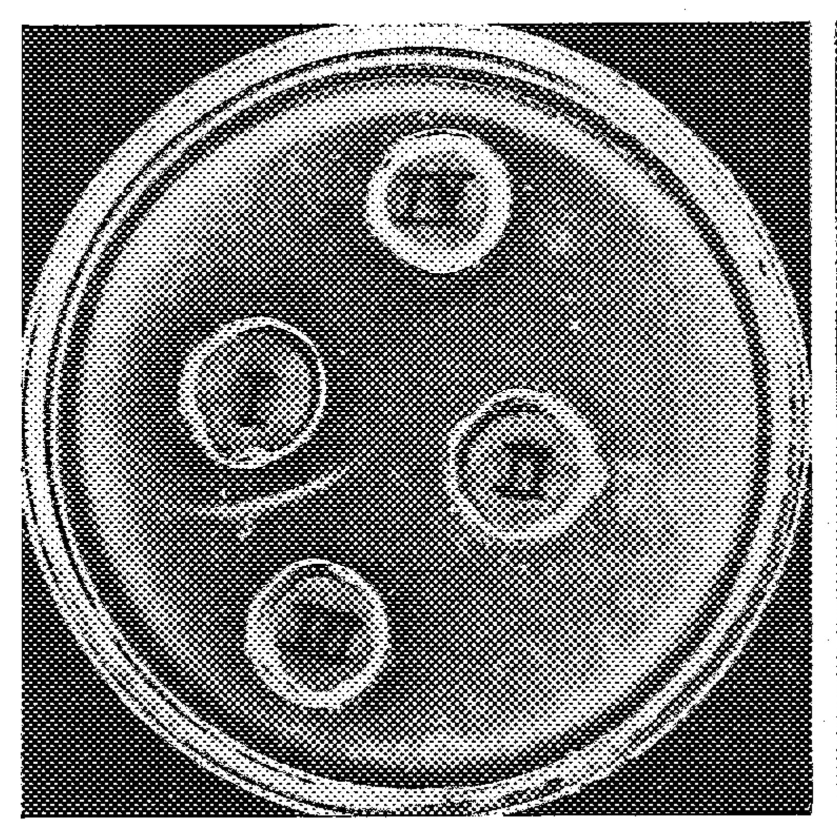


Fig. 3.

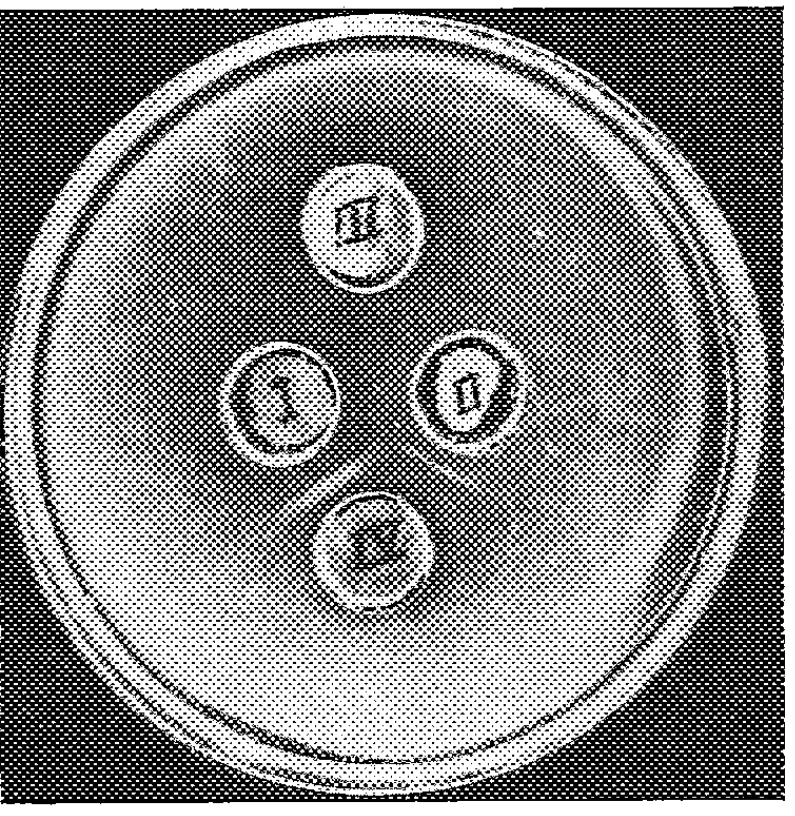


Fig. 4.

Fig. 3. — Analyse immunologique du liquide d'abcès expérimental à l'essence de térébenthine chez le Rat. (Méthode d'Ouchterlony.)

Godet I : Sérum de rat.
» II : Contenu de l'abcès.
» III : Antisérum de rat saturé en contenu de l'abcès.
» IV : Sérum antiabcès saturé en sérum de rat.

Fig. 4. — Analyse immunologique du liquide céphalo-rachidien de bovin. (Méthode d'Ouchterlony.)

Godet I : Sérum de bovin.
» II : Liquide céphalo-rachidien.
» III : Sérum antiliquide céphalo-rachidien saturé en sérum bovin.
» IV : Sérum antisérum de bovin saturé en liquide céphalo-rachidien.

(1) M. GLEYE et G. SANDOR, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1680.
(2) G. SANDOR et M. GLEYE, *C. R. Soc. Biol.*, 154, nº 4, 1960, p. 725.
(3) M. GLEYE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1586.

La séance est levée à 15 h 25 mn.

L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 17 juillet 1961.)

Note présentée le 10 juillet 1961, de M. *Robert Meynieux*, Sur les conditions de stabilité; applications :

Page 374, 4e ligne du n° 5 en remontant, au dénominateur du second terme du second membre de la seconde équation, *au lieu de* a_2, *lire* a_1.

(*Comptes rendus* du 24 juillet 1961.)

Note présentée le même jour, de M. *Jacques Gayet*, Facteurs physico-chimiques intervenant dans la perméabilité de la membrane des mitonchondries isolées de l'écorce cérébrale :

Page 716, 26e ligne, *au lieu de* l'acide de sodium, *lire* l'azide de sodium.
» » 29e ligne, *au lieu de* la saponite, *lire* la saponine.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AOUT 1961.

Koninklije Nederlandsche Akademie van Wetenschappen. Reprinted from *Proceedings*, vol. XLIX, nº 7, 1946 : *Notes on a specimen of* Lernæodiscus squamiferæ *Pérez* (*Crustacea Rhizocephala*), by HILBRAND BOSCHMA. Vol. L, nº 1, 1947 : *Three successive layers of external cuticle in* Sacculina leptodiæ, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. L, nº 2, 1947 : *The Rhizocephalan parasites of the Crab* Chlorodiella nigra (*Forsk.*), by HILBRAND BOSCHMA. Vol. L, nº 3, 1947 : *The Rhizocephalan parasites of the Crab* Hirsutissima (*Rüpp*), by HILBRAND BOSCHMA. Vol. L, nº 9, 1947 : *The external shape as a specific character in* Loxothylacus (*Crustacea Rhizocephala*), by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LI, nº 4, 1948 : *Sur les organelles d'absorption chez une espèce d'*Amallocystis (*Protozoa, Ellobiopsidae*), par HILBRAND BOSCHMA. Vol. LI, nº 5, 1948 : *The Rhizocephalan parasites of the Crab* Atergatis floridus (*L.*), by HILBRAND BOSCHMA, Vol. LI, nº 7, 1948 : *Specific characters in Millepora*, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LI, nº 8, 1948 : *Some Rhizocephalan Parasites of Maiid Crabs*, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LII, nº 1, 1949 : *The Ampullae of Millepora*, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LII, nº 8, 1949 : *Rhizocephalan parasites of crabs of the genus Metopograpsus*, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LII, nº 9, 1949 : Sacculina cuspidata *nov. spec., with notes on variation in* Loxothylacus carinatus (*Kossm.*), by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LII, nº 10, 1949 : *The occurrence of eggs in one of the testes of a Rhizocephalan*, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LIII, nº 2, 1950 : *Further notes on variations in* Loxothylacus carinatus (*Kossm.*), by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LIII, nº 3, 1950 : *Absorption of tooth tissue in the sperm whale*, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LIII, nº 3, 1950 : *Notes on the coral reefs near Suva in the Fiji Islands*, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LIII, nº 6, 1950 : *Maxillary teeth in specimens of* Hyperoodon rostratus (*Müller*) *and* Mesoplodon grayi *von Haast stranded on the Dutch coast*, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LIII, nº 7, 1950 : *Some Rhizocephalan parasites of Xanthid crabs*, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LIII, nº 8. 1950 : Sacculina pulchella, *a Rhizocephalan parasite of three different hosts*, by HILBRAND BOSCHMA. Vol. LIII, nº 9, 1950 : *A Rhizocephalan parasite of the Crab* Ptychognathus barbatus (*A. M. E.*) *from Termate*, by HILBRAND BOSCHMA. Series C, Vol. LIX, nº 1, 1951 : *Notes on* Sacculina gracilis, by HILBRAND BOSCHMA. Series C, Vol. LIX, nº 1, 1951 : Sacculina ornatula, *a new species from Japanese waters*, by HILBRAND BOSCHMA. Series C, Vol. LIV, nº 2, 1951 : *On two specimens of* Sacculina gracilis, *parasites of Goneplacid crabs*, by HILBRAND BOSCHMA. Series C, Vol. LIV, nº 4, 1951 : Temnascus foresti, *n. g., n. sp., Rhizocephale de* Calcinus spicatus *Forest des îles Gambier*, par HILBRAND BOSCHMA. Overgenomen uit Verslag D_I, LX, nº 5, 1951 : *Deling bij Tubastrea*, door HILBRAND BOSCHMA. Amsterdam, North-Holland publishing Company; 25 fasc. 26 cm.

Ministerie van Onderwijs Kunsten en Wetenschappen. Zoologische Verhandelingen uitgegeven door het Rijksmuseum van Natuurlijke historie to Leiden, nº 1, 1948 : *The species problem in Millepora*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 3, 1948 : Sacculina leptodiæ *Guérin-Ganivet, a parasite of three different crabs*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 13, 1949 : *Notes on* Sacculina carpiliæ *Guérin-Ganivet* (*Crustacea Rhizocephala*), by HILBRAND BOSCHMA; nº 7, 1950 : *Notes on Sacculinidae chiefly in the collection of the United States national Museum*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 5, 1950 : *Further notes on the ampullae of Millepora*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 9, 1951 : *The coral* Montipora monasteriata (*Forsk.*) *in the Fiji Islands*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 13, 19151 : *Notes on Hydrocorallia*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 14, 1951 : *Rows of small teeth in Ziphioid Whales*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 8, 1953 : *Notes on some indo-pacific species of the genus* Sacculina, by HILBRAND BOSCHMA; nº 16, 1953 : *The Stylasterina of the Pacific*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 17, 1953 : *The Rhizocephala of the Pacific*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 27, 1955 : *The described species of the family Sacculinidae*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 23, 1955 : *The Rhizocephalan parasite of the Crab* Xantho incisus (*Leach*), by HILBRAND BOSCHMA; nº 24, 1955 : *Rhizocephalan parasites of the Crab* Pugettia Brevirostris, *with notes on* Sacculina gracilis, by HILBRAND BOSCHMA; nº 3, 1955 : *Rhizocephala from New Guinea.* I. Sacculina carenata *Kossmann and* Loxothylacus Kossmanni *nov. spec.* II. Peltogastridæ. III. Loxothylacus variabilis *Boschma.* IV. *Notes on Parasites of various crabs*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 33, 1957 : *List of the described species of the order Stylasterina*, by HILBRAND BOSCHMA; nº 12, 1957 : *Notes on Rhizocephala of the genus* Loxothylacus, by HILBRAND BOSCHMA; nº 19, 1957 : *Stylasterina in the collection of the Paris Museum.* III. Stylaster Flabelliformis (*Lamarck*), by HILBRAND BOSCHMA; nº 3, 1958 : *Notes on Rhizocephala infesting species of the Anomuran genus* Galathea, by HILBRAND BOSCHMA; nº 4, 1960 : *The Stylasterine coral* Allopora stellulata (*Stewart*), by HILBRAND BOSCHMA. Leiden, E. J. Brill; 23 fasc. 25,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 OCTOBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. **André Danjon** rend compte en ces termes de la XIe Assemblée générale de l'Union Astronomique Internationale, réunie à Berkeley (Californie), du 15 au 24 août dernier (*).

Cette Assemblée, placée sous la présidence de M. Jan Oort, correspondant de l'Académie, comprenait environ 770 membres appartenant à 33 pays différents (États-Unis d'Amérique, 312; U. R. S. S., 59; Royaume-Uni, 55; France, 50; Allemagne fédérale et Allemagne de l'Est, 50; etc.). Grâce aux efforts du Comité national américain d'Astronomie, qui avait rassemblé les fonds nécessaires, de nombreux participants de l'ancien continent avaient bénéficié de subventions couvrant au moins les dépenses du voyage à travers les États-Unis. Les vastes bâtiments de l'Université de Berkeley se prêtaient bien à l'organisation des séances plénières ou des réunions de commissions. Plusieurs symposiums se sont tenus avant ou après l'Assemblée générale, dont les trois suivants organisés par l'Union Astronomique elle-même : sur les recherches extra-galactiques, à Santa-Barbara, du 10 au 12 août; sur les étoiles doubles visuelles, à Berkeley, les 11 et 12 août; sur la couronne solaire, à Cloudcroft, du 27 au 30 août.

Le discours d'ouverture a été prononcé au nom du gouvernement des États-Unis par M. Adlai Stevenson. L'ordre du jour de l'Assemblée comprenait, parmi d'autres points, la révision des statuts de l'Union, la réorganisation des commissions, et l'examen de divers projets de résolution d'intérêt général. Deux de ces projets de résolution, finalement adoptés à l'unanimité, ont retenu spécialement l'attention, car ils exprimaient la vive inquiétude qu'inspire aux astronomes et aux radioastronomes, le projet de création d'un anneau de dipôles entourant la Terre, et destiné à servir de relais pour les télécommunications à très grande distance. Notre Académie s'était faite l'interprète de cette inquiétude dans un vœu adopté par elle le 10 avril dernier et qui fut transmis d'une part, au gouvernement, d'autre part, aux Unions scientifiques intéressées. L'une des résolutions

adoptées à Berkeley est un appel de l'Union Astronomique à tous les gouvernements, ainsi conçu :

« CONSIDÉRANT avec une grande inquiétude certains projets de recherches spatiales qui pourraient compromettre sérieusement les observations astronomiques aussi bien optiques que radioélectriques,

« PERSUADÉE qu'un degré de pollution de l'espace, à peine décelable actuellement, pourrait, s'il était durable, se révéler un jour désastreux pour les observations utilisant des techniques perfectionnées,

« AFFIRMANT qu'aucune collectivité n'a le droit de modifier sensiblement l'espace au voisinage de la Terre, sans un accord international fondé sur une enquête approfondie,

« l'Union Astronomique Internationale INSISTE tout particulièrement pour que soient pris en considération les progrès futurs de l'Astronomie, qu'il y aurait de graves inconvénients moraux et matériels à perdre de vue,

« et DEMANDE instamment à tous les gouvernements engagés dans les expériences spatiales qui pourraient affecter la recherche astronomique, de prendre l'avis de l'Union Astronomique Internationale avant d'entreprendre de telles expériences et de ne procéder à aucun lancement sans qu'il soit établi d'une manière irréfutable qu'aucun dommage ne peut en résulter pour la recherche astronomique. »

On souhaite que cet appel soit diffusé le plus largement possible. La seconde résolution traite plus spécialement du projet *West Ford*, à propos duquel l'Union sollicite du gouvernement américain certaines garanties.

Il est trop tôt pour rendre compte du travail accompli au sein des 36 commissions de l'Union, dont certaines ont tenu quatre séances. C'est seulement après la publication de leurs procès-verbaux qu'on en aura une vue d'ensemble. On peut dire, dès à présent, que les spécialistes des diverses disciplines ont échangé, en séance ou hors séance, beaucoup d'idées et d'informations, et que la science en tirera bénéfice; mais que, de discipline à discipline, les rapports sont de plus en plus difficiles à établir, à mesure que l'effectif de ces assemblées augmente. Or, on a plus de chances de trouver du nouveau en explorant les domaines situés aux confins de plusieurs disciplines, qu'en suivant les sentiers battus. Si l'on veut que l'Union Astronomique continue à jouer son rôle d'organisme directeur de la recherche astronomique à l'échelle internationale, il faudra modifier ses méthodes de travail; tous ses membres en sont aujourd'hui persuadés.

M. Victor Ambartsumian, correspondant de l'Académie, a été élu par acclamations président de l'Union pour trois ans. D'autre part, la ville de Hambourg a été choisie comme siège de la XIIe Assemblée générale qui se tiendra en 1964. M. Jean-Claude Pecker, astronome à l'Observatoire de Paris, a été nommé secrétaire général adjoint.

Il me reste à mentionner l'admission du Brésil, de la Corée du Nord et de la Turquie, ce qui porte à 41 le nombre des pays adhérant à l'Union Astronomique Internationale.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **Henri Moureu**, élu Académicien libre le 19 juin 1961, en remplacement de M. *Albert Pérard*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel.

M. le **Président** donne lecture du décret en date du 4 août 1961 approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Henri Villat** signale la présence de M. **John Carstoiu**, Président de la « Science for Industry, Inc. », à Brookline, Massachusetts. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de Physique végétale, vacante au Muséum national d'Histoire naturelle.

(Renvoi aux Sections de Physique et de Botanique.)

L'Académie est informée des Cérémonies qui auront lieu au Mans, le 15 octobre 1961, à l'occasion du 200e anniversaire de la fondation de la **Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe.**

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** remet à l'Académie l'ouvrage suivant : *Aimé Bonpland. Alexander von Humboldts Begleiter auf der Amerikareise* 1799-1804. *Sein Leben und Wirken, besonders nach* 1817 *in Argentinien,* von Wilhelm Schulz.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre Lépine** :

André-Romain Prévot. *Traité de systématique bactérienne.* Tomes I et II.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Tables de constantes et données numériques. 12. *Constantes sélectionnées relatives aux semi-conducteurs.* Établi sous la direction de Pierre Aigrain et Minko Balkanski, par Claude Benoit a la Guillaume, Roland Coehlo, Olivier Garreta, H. Guennoc, C. Sébenne et Jean Tavernier.

2° *Les œuvres complètes d'Archimède.* Suivies des *commentaires d'Eutocius d'Ascalon.* Traduites du grec en français avec une *introduction* et des *notes*, par Paul Ver Eecke. Tomes I et II.

3° Académie des sciences de Lithuanie. Bibliothèque centrale. *Bibliotekininkysté ir bibliografija.* I.

4° International mathematical Union. *Report of the executive committee to the national adhering organizations*, covering the period from june 1, 1958 to december 31, 1960.

5° Uniwersytet Warszawski, Wydzial geologii. *Biuletyn geologiczny.* Tom I. Poswiecony VI Kongresowi Inqua. (cz. 1).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Stabilisation des chambres d'équilibre par résistances liquides fonctionnant à tension constante.* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Jean Claria.**

Dans une Note précédente ([1]), l'un de nous a montré comment on peut rendre stable une cheminée d'équilibre de section inférieure à la section limite de Thoma en faisant absorber à des résistances liquides, durant les alternances positives des oscillations du plan d'eau une puissance croissant avec la hauteur de chute.

Nous étudions, dans la Note actuelle, une solution d'une réalisation plus simple mettant en jeu l'absorption par les résistances d'une puissance constante $\mu Q_0 H_0$, avec $0 < \mu < 1$, pendant les alternances positives.

1° Au début d'une alternance négative, la vitesse a une valeur v_1 négative, avec les notations de notre Note précédente. A la fin de cette alternance, pour $x = 0$, la vitesse v_2, positive, a pour valeur, comme nous l'avons vu :

$$v_2 = - v_1 e^{\frac{a'' T''}{2}}.$$

2° A l'instant où x devient positif, instant que nous prenons pour origine du temps, les résistances sont mises sous tension : la puissance appelée saute de $Q_0 H_0$ à $(1 + \mu) Q_0 H_0$ et le régulateur agit sur le débit de telle sorte que

$$QH = Q_0 H_0 (1 + \mu),$$

on a donc

$$u = \frac{U}{U_0} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{H_0(1+\mu)}{H_0\left(1 + \frac{x}{h_0}\right)} \# (1+\mu)\left(1 - \frac{x}{h_0}\right),$$

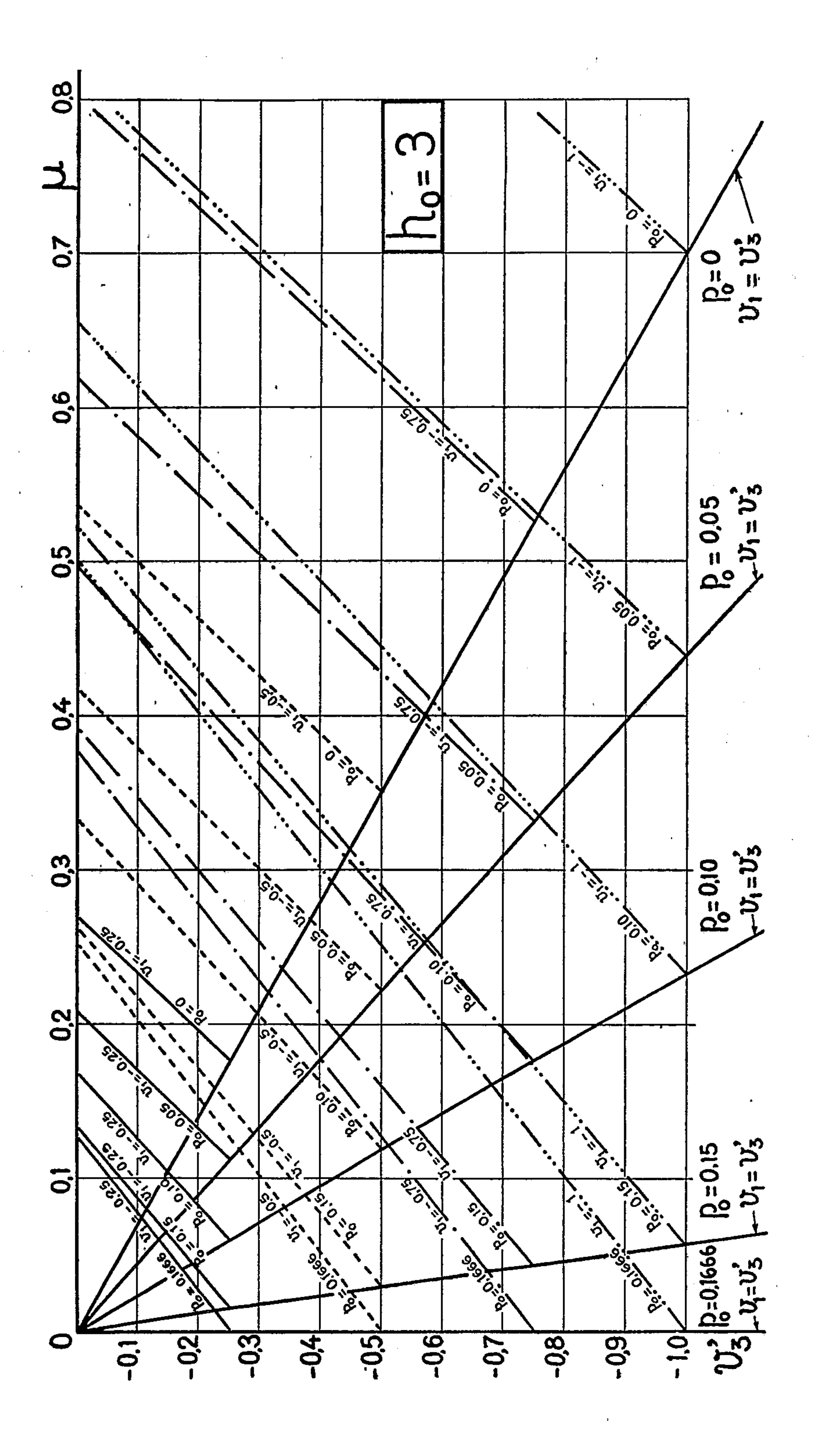
u qui avait la valeur unité à l'instant $-\varepsilon$ saute à la valeur $1 + \mu$ à l'instant $+\varepsilon$.

La vitesse v subit une discontinuité qui la fait passer brusquement de v_2 à la valeur initiale à considérer $v'_2 = v_2 - \mu$.

Les équations

$$v \frac{dv}{dz} + \frac{1}{2\pi} \frac{du}{dt'} + z + p = 0,$$

$$w = v + u, \qquad p = p_0 w^2, \qquad u = (1+\mu)\left(1 - \frac{x}{h_0}\right);$$



$h_0 = 3$
μ
$P_0 = 0$
$v_1 = v_3'$
$P_0 = 0{,}05$
$v_1 = v_3'$
$P_0 = 0{,}10$
$v_1 = v_3'$
$P_0 = 0.15$
$v_1 = v_3'$
$P_0 = 0.1666$
$v_1 = v_3'$
v_3'

compte tenu du fait que

$$\frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'} = -\frac{1+\mu}{2\pi h_0}\frac{dx}{dt'},$$

$$p = p_0\left[v + (1+\mu)\left(1-\frac{x}{h_0}\right)\right]^2 \# p_0\left[(1+\mu)^2 + \frac{2(1+\mu)}{2\pi}\frac{dx}{dt'} - 2(1+\mu)^2\frac{x}{h_0}\right]$$

donnent, tous calculs faits,

$$\frac{d^2x}{dt'^2} - 2a\frac{dx}{dt'} + bx = -4\pi^2 p_0[(1+\mu)^2 - 1],$$

avec

$$a = 2\pi(1+\mu)\left[\frac{1}{2h_0} - p_0\right] > 0,$$

$$b = 4\pi^2\left[1 - \frac{2p_0}{h_0}(1+\mu)^2\right].$$

On vérifie aisément que l'équation caractéristique admet, dans tous les cas pratiques, deux racines imaginaires, de la forme

$$\alpha \pm j\beta, \quad \text{avec} \quad \alpha = a \quad \text{et} \quad \beta = 2\pi(1+\mu)\sqrt{1-\left(\frac{1}{2p_0}+h_0\right)^2},$$

on a donc une solution de la forme

$$x = k\,e^{at'}\sin(\beta t' + \varphi) - \gamma, \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{p_0[(1+\mu)^2 - 1]}{1 - \frac{2p_0}{h_0}(1+\mu)^2}.$$

Les conditions initiales ($x = 0$, $v = v'_2$, pour $t' = 0$) permettent de calculer

$$k = \frac{1}{\beta}\sqrt{\beta^2\gamma^2 + [2\pi v'_2 - a\gamma]^2},$$

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\beta\gamma}{2\pi v'_2 - a\gamma};$$

x reprend la valeur zéro à un instant t'' donné par la relation

$$k\,e^{at''}\sin(\beta t'' + \varphi) = \gamma$$

et la valeur correspondante v_3, négative, de la vitesse v est donnée par

$$v_3 = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{dx}{dt'}\right)'' = a\gamma + k\beta\,e^{at''}\cos(\beta t'' + \varphi).$$

A cet instant t_3, on coupe les résistances et le débit des conduites saute de $(1+\mu)\,Q_0$ à Q_0 de telle sorte que, pour la descente consécutive, la vitesse initiale prend la valeur

$$v'_3 = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{dx}{dt'}\right)'' + \mu$$

de valeur absolue inférieure à celle de v_3.

3° La condition pour que les oscillations s'amortissent, s'écrit évidemment

$$|\varphi'_3| < |\varphi_1|,$$

le cas limite où $\varphi'_3 = \varphi_1$ correspondant à des oscillations entretenues.

4° A titre d'application des considérations précédentes, nous avons déterminé dans le cas d'une hauteur de chute $h_0 = 3$, en fonction de φ_1 les valeurs limites de μ correspondant aux oscillations entretenues ($\varphi'_3 = \varphi_1$) pour diverses valeurs de p_0. Nous avons déterminé également, pour divers p_0 et φ_1, les valeurs de φ'_3 en fonction de μ. La figure résume graphiquement les résultats obtenus.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) L. ESCANDE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1251.

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action conjuguée de l'acide gibbérellique, de la cinétine et de l'acide indole-acétique sur les tissus cultivés* in vitro, *particulièrement sur ceux de Topinambour.* Note (*) de M. **Roger Gautheret.**

L'acide gibbérellique et la cinétine n'agissent sur les tissus de Topinambour qu'en présence d'auxine. L'acide gibbérellique exalte la différenciation de formations libéro-ligneuses et provoque, dans certains cas, le gigantisme des cellules. La cinétine s'oppose à ce gigantisme et renforce les propriétés excito-formatrices de l'auxine.

L'acide indole-acétique, la cinétine et l'acide gibbérellique sont trois facteurs de croissance particulièrement actifs à l'égard des végétaux et présentant des propriétés sensiblement différentes.

Celles de l'acide indole-acétique sont connues depuis fort longtemps.

Rappelons d'une manière schématique qu'il provoque l'élongation des cellules jeunes ainsi que la prolifération des cambiums et des tissus qui en dérivent, ce qui lui confère la faculté d'exercer une action très importante sur le développement des cultures de tissus (1) de Dicotylédones. Enfin, l'acide indole-acétique exalte la néoformation des racines et provoque l'inhibition du développement des bourgeons.

La cinétine, d'autre part, détermine la multiplication de cellules de types divers, à condition d'être associée à de l'acide indole-acétique ou à une autre auxine (2). Elle permet, pour cette raison, d'obtenir la culture *in vitro* de tissus peu sensibles à l'acide indole-acétique. Parfois au contraire elle provoque l'accroissement des cellules. Elle manifeste enfin des activités organogènes inverses de celles des auxines, c'est-à-dire qu'elle stimule la néoformation des bourgeons et inhibe celle des racines.

Quant à l'acide gibbérellique, il stimule la croissance des tiges en agissant à la fois sur la multiplication des cellules des points végétatifs et sur l'élongation des entre-nœuds. C'est à ces propriétés qu'il doit sa faculté de lever la dormance et de provoquer la floraison de certaines plantes placées dans des conditions photopériodiques défavorables (3). Par contre, il ne stimule pas la prolifération des cellules cambiales et c'est pourquoi il n'exerce que rarement une action favorable sur les tissus cultivés *in vitro* (4). Indiquons encore qu'il agit d'une manière très variable sur les racines. Enfin, l'acide gibbérellique, comme la cinétine, est surtout actif en présence d'auxine. Il nous a paru intéressant d'étudier les possibilités d'interaction de ces trois facteurs de croissance en utilisant, comme matériel d'épreuve, des fragments de xylème de Topinambour dont nous connaissions bien les réactions.

Expérience préliminaire réalisée sur des tissus de Topinambour de la variété Violet de Rennes. — *Conditions expérimentales.* — Cette expérience consista à cultiver des fragments calibrés de rhizomes dans des milieux contenant de l'acide indole-acétique (10^{-6}), de la cinétine (3.10^{-6}) (9) et de l'acide gibbérellique (10^{-7}, 10^{-6} ou 10^{-5}) (10). Le choix des doses de cinétine et d'acide indole-acétique fut guidé par les résultats des expériences de Skoog et de ses collaborateurs (2) ainsi que par les données fournies par nos propres essais sur des racines isolées de Lupin (6) et sur des plantules de Tabac (7). Nous avons naturellement préparé des cultures témoins en utilisant des milieux contenant seulement l'un des trois facteurs de croissance ou deux d'entre eux.

Les cultures furent exposées à une faible lumière solaire diffuse. On a déterminé les accroissements de poids frais et de poids sec après un mois de culture environ et procédé à une analyse statistique des résultats afin d'évaluer leur validité. L'examen de coupes anatomiques a enfin permis d'apprécier les propriétés histogènes des trois facteurs de croissance et de leurs mélanges.

Résultats. — Les mesures de croissance ont établi (tableau I) que l'acide gibbérellique ou la cinétine employés seuls n'avaient manifesté aucune activité. L'examen des coupes histologiques confirma cette conclusion. Les résultats enregistrés avec la cinétine n'étaient donc pas en accord avec ceux annoncés par Nitsch et Mme Nitsch en 1957 [5]. Cette contradiction doit pouvoir s'expliquer en admettant que les explantats utilisés par Nitsch et Mme Nitsch élaboraient de l'auxine d'une manière spontanée et qu'ils réagissaient par conséquent à l'action conjuguée de cette auxine endogène et de la cinétine exogène.

Nous avons également constaté qu'en présence d'acide indole-acétique, l'acide gibbérellique a provoqué un accroissement de poids frais considérable. Employé à la dose de 10^{-6}, il provoqua un accroissement double de celui obtenu avec l'acide indole-acétique employé seul (tableau I).

Des observations histologiques ont permis de constater que l'acide gibbérellique associé à l'auxine a déterminé deux processus. Il a provoqué, quelle que soit la dose utilisée, une exaltation considérable du développement des formations cribro-vasculaires qui se différencient au sein des tissus en voie de prolifération sous l'action de l'acide indole-acétique. Ce phénomène avait été entrevu par Nétien [8].

Lorsque la seule substance active utilisée est l'acide indole-acétique, les formations cribro-vasculaires néoformées sont constituées on le sait par des faisceaux isolés, peu épais (*fig.* 1), tandis que, si l'acide indole-acétique est associé à de l'acide gibbérellique (10^{-7} à 10^{-5}), on obtient la différenciation de nappes cribro-vasculaires très épaisses (*fig.* 2 A) constituées par un bois renfermant de véritables vaisseaux associé à un phloème lui-même très abondant. L'acide gibbérellique détermine en outre la transformation hyperhydrique des régions périphériques des explantats, c'est-à-dire l'accroissement isodiamétrique et la dissociation des cellules (*fig.* 2 A). Cette transformation hyperhydrique s'exprimait évidemment par une augmentation considérable du poids frais (tableau I).

Quant à la cinétine, elle s'est comportée d'une manière inattendue. En absence d'acide gibbérellique, elle a renforcé notablement l'action excito-formatrice de l'auxine. Mais en présence d'acide gibbérellique, elle a annulé plus ou moins complètement l'activité de celui-ci (tableau I). Cette particularité a pu également être expliquée au moyen d'observations histologiques. Ces observations ont établi (*fig.* 2 B), que, comme précédemment, l'acide gibbérellique avait provoqué la différenciation de formations libéro-ligneuses importantes constituant une nappe continue et très épaisse.

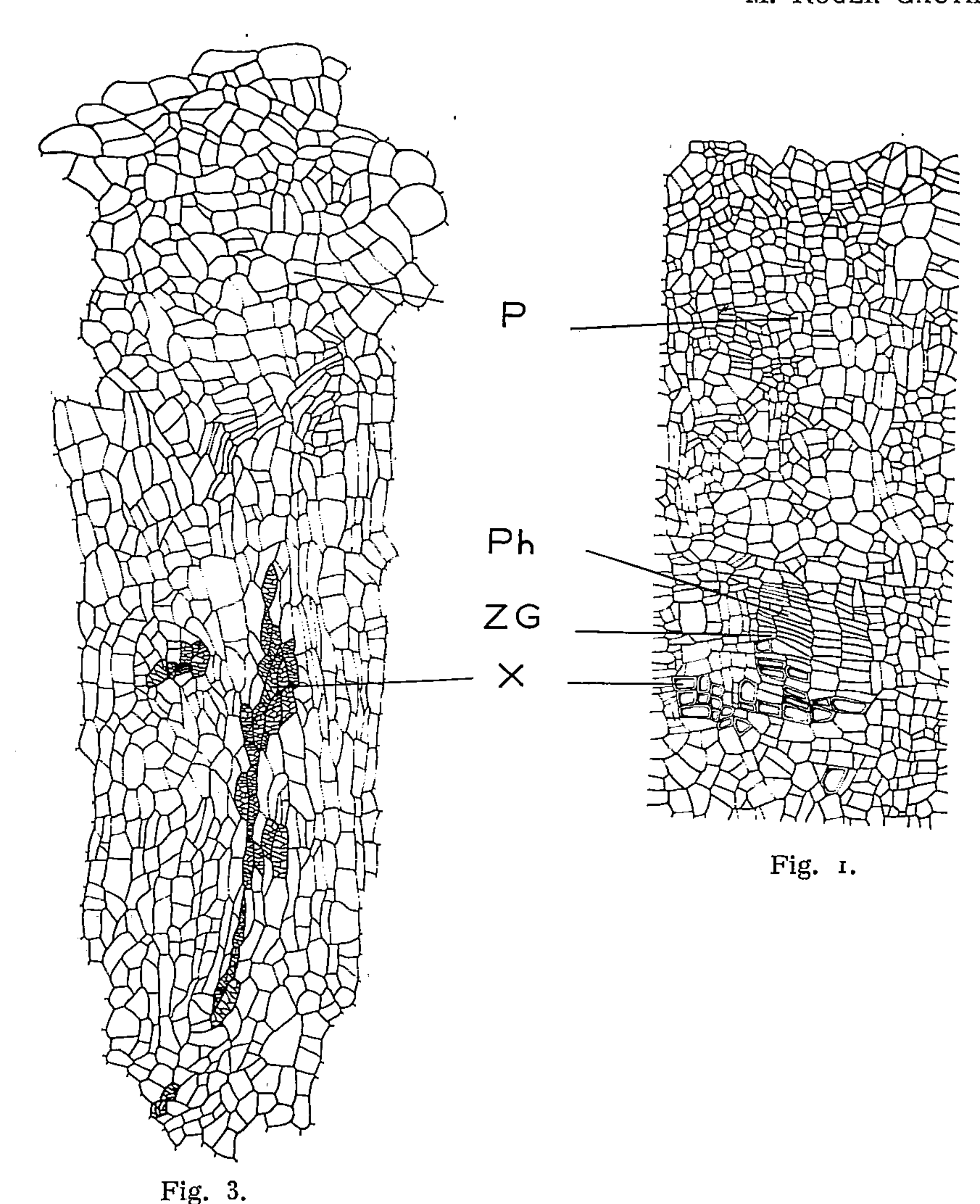


Fig. 3.

Fig. 1.

Fig. 1. — Coupe pratiquée dans un fragment de xylème de Topinambour (variété Violet de Rennes) ayant été cultivé pendant un mois dans un milieu contenant 10^{-6} d'acide indole-acétique.

Le tissu néoformé est un parenchyme P au sein duquel se sont différenciés des faisceaux cribro-vasculaires constitués par un massif de trachéides X associé à un îlot de phloème Ph. On distingue une zone génératrice ZG entre ces deux tissus. Ces formations cribro-vasculaires sont relativement peu abondantes.

Fig. 2. — Action conjuguée de l'acide indole-acétique, de la cinétine et de l'acide gibbérellique sur les phénomènes d'histogenèse manifestés par des fragments de rhizomes de Topinambour (variété Violet de Rennes) cultivés *in vitro*.

A. Le milieu contenait 10^{-6} d'acide indole-acétique et 10^{-6} d'acide gibbérellique. On observe la différenciation de formations cribro-vasculaires très épaisses constituées par une nappe de bois (X) associée à un liber très abondant Ph. On distingue une zone génératrice entre ces deux tissus ZG. On constate enfin que les cellules des régions périphériques se sont accrues en tous sens et se sont plus ou moins complètement dissociées (CG).

B. Le milieu contenait comme précédemment (A), 10^{-6} d'acide indole-acétique, 10^{-6} d'acide gibbérellique et, en plus, 3.10^{-6} de cinétine. L'acide gibbérellique a également provoqué la différenciation de très abondantes formations cribro-vasculaires. Mais la cinétine s'est opposée à la transformation hyperhydrique. Les cellules, au lieu de s'accroître en tous sens, se sont multipliées pour donner un parenchyme P.

X, xylème; Ph, phloème; ZG, zone génératrice.

Fig. 3. — Coupe pratiquée dans un fragment de xylème de Topinambour (variété Violet commun) ayant été cultivé pendant un mois dans un milieu contenant 10^{-5} d'acide indole-acétique et 10^{-6} d'acide gibbérellique.

A forte dose, l'auxine a partiellement inhibé l'action différenciatrice de l'acide gibbérellique. Au lieu de provoquer la différenciation d'abondantes formations libéroligneuses (*fig.* 2), l'acide gibbérellique a déterminé, dans le cas présent, la différenciation, au sein du parenchyme néoformé (P) de cordons de trachéides (X).

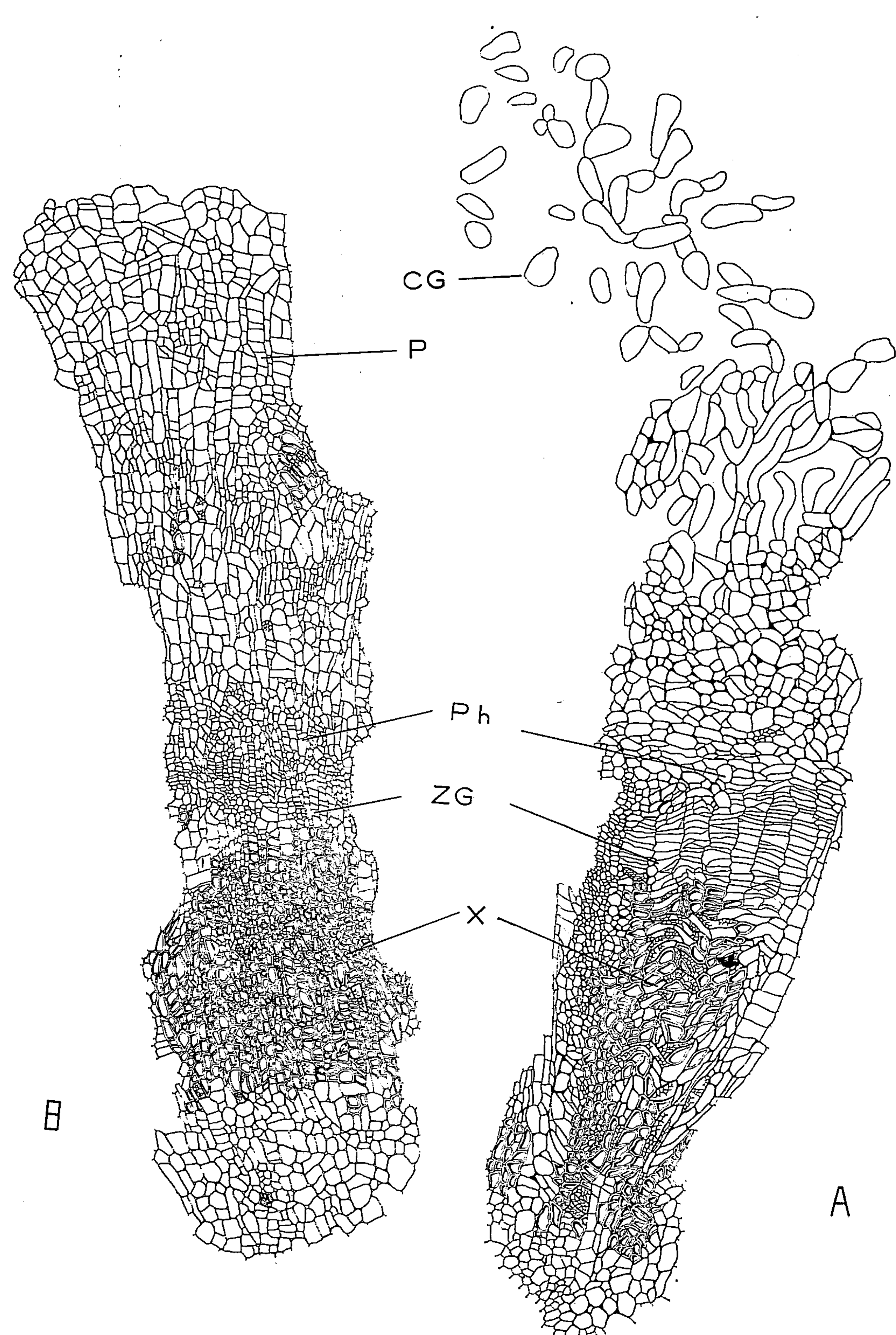


Fig. 2.

Mais la cinétine s'opposa à la transformation hyperhydrique, tout en exaltant les phénomènes de prolifération. De cette manière, les cellules périphériques des explantats se sont accrues d'une manière modérée tout en se recloisonnant activement. La prolifération provoquée par l'action conjuguée de la cinétine et de l'auxine s'exprima par un accroissement de poids frais bien plus faible que celui enregistré lorsque les tissus avaient subi une transformation hyperhydrique (tableau I).

TABLEAU I.

Action de l'acide indole-acétique, de la cinétine et de l'acide gibbérellique sur l'accroissement de fragments de xylème de Topinambour (variété Violet de Rennes).

Les valeurs contenues dans ce tableau indiquent les accroissements de poids en milligrammes. Les différences significatives ont été indiquées pour les cultures réalisées en présence d'acide indole-acétique (S). Il n'y a aucune différence significative entre les divers lots d'explantats cultivés sans acide indole-acétique. Il a paru superflu d'apprécier la validité des différences entre les lots de cultures avec et sans acide indole-acétique.

TABLEAU III.

Action conjuguée de l'acide gibbérellique et de l'acide indole-acétique sur l'accroissement de fragments de xylème de Topinambour (variété Violet commun).

Les valeurs contenues dans ce tableau indiquent en milligrammes les accroissements de poids frais par explantat. Elles représentent des moyennes calculées sur 10 à 12 explantats. Le milieu nutritif renfermait dans tous les cas 10^{-5} de cinétine.

I		acide indole acétique			
		0		10^{-6}	
		cinétine			
		0	3.10^{-6}	0	3.10^{-6}
acide gibbérellique	0	312	339	1552	1968
	10^{-7}	401	432	2082	1939
	10^{-6}	365	424	3794	1990
	10^{-5}	427	413	2961	2362

III		acide indole acétique			
		10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
acide gibbérellique	0	998	1382	1718	1212
	10^{-8}	1184	1185	1971	1387
	10^{-7}	1352	1779	2286	1802
	10^{-6}	1388	1622	2264	1521
	10^{-5}	1098	1544	2168	1510

EXPÉRIENCE COMPLÉMENTAIRE RÉALISÉE SUR DES TISSUS DE TOPINAMBOUR DE LA VARIÉTÉ VIOLET COMMUN.

Conditions expérimentales. — Les conditions de cette expérience furent les mêmes que celles de l'essai préliminaire, sauf en ce qui concerne les doses de facteurs de croissance qui furent plus nombreuses que précédemment. Les concentrations d'acide indole-acétique allaient de 10^{-8} à 10^{-5}, celles de cinétine de 10^{-7} à 10^{-5} et celles d'acide gibbérellique de 10^{-8} à 10^{-5}.

Les déterminations de poids frais et de poids sec furent faites après 38 jours de culture et nous avons éprouvé la validité de ces résultats en les soumettant à une analyse statistique. Enfin, l'examen de coupes anatomiques nous a permis d'apprécier les propriétés histogènes des trois facteurs de croissance et de leurs mélanges.

Accroissement des tissus. — Les mesures de croissance ont établi que, comme dans l'essai préliminaire, l'acide gibbérellique ou la cinétine employés seuls n'avaient manifesté aucune activité et l'examen de coupes histologiques a confirmé cette conclusion. Nous avons également constaté, conformément à l'opinion courante, que la cinétine avait renforcé les propriétés excito-formatrices de l'acide indole-acétique (tableau II A), surtout si ce dernier était employé à faible dose (10^{-8}). Cette action synergique de l'association acide indole-acétique - cinétine s'est manifestée avec la même intensité, que le milieu contienne ou non de l'acide gibbérellique (tableau II B). Nous avons constaté, d'autre part, qu'en absence de gibbérelline ou, pour une faible dose de cette substance (10^{-8}), l'activité maximale de la cinétine était obtenue le plus souvent pour une concentration de l'ordre de 10^{-6} (tableau II A), tandis que, si le milieu renfermait 10^{-6} ou 10^{-5} d'acide gibbérellique, la dose de cinétine la plus efficace était de l'ordre de 10^{-5} (tableau II B).

Quant à l'acide gibbérellique, il a constamment renforcé les propriétés stimulantes de l'acide indole-acétique, que le milieu contienne ou non de la cinétine, mais d'une manière bien plus faible que dans l'essai préliminaire. Le maximum de cette action synergique (tableau III) s'est toujours manifesté pour une dose moyenne d'acide gibbérellique, (10^{-7}) ou plus rarement (10^{-6}).

TABLEAU II.

Action conjuguée de la cinétine et de l'acide indole-acétique sur l'accroissement de fragments de xylème de Topinambour (variété Violet commun).

Les valeurs contenues dans ce tableau indiquent, en milligrammes, les accroissements moyens de poids frais par explantat. Elles représentent des moyennes calculées sur 10 à 12 fragments. S signifie que les différences considérées sont significatives; nS correspond à une différence non significative.

A. Les cultures ont été réalisées en l'absence d'acide gibbérellique.

B. Tous les milieux renfermaient 10^{-6} d'acide gibbérellique.

II A		acide indole acétique				
		0	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
cinétine	0	353	815	985	1615	1466
	10^{-7}	302	1036	1305	1718	1359
	10^{-6}	339	1293	1241	1856	1309
	10^{-5}	297	998	1382	1718	1218

II B		acide indole acétique			
		10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
cinétine	0	842	943	1449	1367
	10^{-7}	875	1285	1883	1275
	10^{-6}	1245	1250	1533	1192
	10^{-5}	1388	1622	2264	1521

Phénomènes d'histogenèse. — L'étude des processus d'accroissement a été complétée par des observations histologiques. Ces observations très nombreuses ont fourni des résultats fort nets qui peuvent être résumés de la manière suivante.

I. L'acide gibbérellique, quelle que soit la dose utilisée (10^{-8} à 10^{-5}) a exalté, comme précédemment, le développement des formations cribro-vasculaires. Ce puissant processus de différenciation induit par l'acide gibbérellique ne s'observait pas si l'on utilisait une dose d'auxine de l'ordre de 10^{-5}, car la différenciation de formations cribro-vasculaires était alors empêchée. L'action différenciatrice de l'acide gibbérellique s'exprimait néanmoins par la formation de trachéides associées en îlots allongés dans le sens radial (*fig.* 3).

D'autre part, l'acide gibbérellique n'a jamais provoqué de transformation hyperhydrique et c'est pourquoi on n'a pas enregistré d'accroissement de poids frais aussi considérable qu'avec la variété Violet de Rennes.

II. Quant à la cinétine, elle n'a provoqué aucune modification des phénomènes d'histogenèse lorsqu'elle était employée à faible dose (10^{-7}), tandis qu'à forte dose (10^{-6}) et surtout (10^{-5}) elle inhibait très fortement les processus de différenciation et s'opposait donc à la formation de nappes libéroligneuses sous l'action de l'acide gibbérellique.

En résumé, l'étude de l'interaction triple acide indole-acétique - cinétine - acide gibbérellique en prenant, comme matériel d'expérience, des fragments de rhizomes de Topinambour, nous a permis de constater, conformément à l'opinion classique, que l'activité de la gibbérelline et de la cinétine ne se manifestent qu'en présence d'auxine. D'autre part, l'acide gibbérellique exalte, d'une manière considérable, le développement des formations libéroligneuses et provoque dans certains cas, une transformation hyperhydrique. Quant à la cinétine, elle renforce les propriétés excito-formatrices de l'auxine et s'oppose aux processus d'accroissement cellulaire engendrés dans certains cas, par l'acide gibbérellique; mais elle n'empêche pas les différenciations, sauf à haute dose. A haute dose, l'auxine empêche de même les phénomènes de différenciation. Nous estimons qu'il conviendrait de rechercher si l'apparition de formations libéroligneuses très abondantes dans les tiges et les racines de nombreux végétaux ne serait pas en rapport avec l'intervention de substances endogènes douées d'une activité comparable à celle de l'acide gibbérellique.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson et Cie, Paris, 1959, p. 595-614.
(2) N. K. DAS, K. PATAU et F. SKOOG, *Physiol. Plantarum*, 9, 1956, p. 640-651.
(3) B. STOWE et T. YAMAKI, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 8, 1957, p. 181-216.
(4) L. G. NICKELL et W. TULECKE, *Bot. Gaz.*, 1959, p. 245-250.
(5) J. P. NITSCH et Mme C. NITSCH, *Amer. J. Bot.*, 44, 1957, p. 555-564.
(6) R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2096.
(7) R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2307.
(8) G. NÉTIEN, *Bull. Soc. Physiol. Vég.*, 5, n° 1, 1959, p. 23-24.
(9) La cinétine a été fournie par la Nutritional Biochemical Corporation à Cleveland, Ohio, U. S. A.
(10) L'acide gibbérellique nous a été adressé gracieusement par les Imperial Chemical Industries, Manchester, G. B.

(*Laboratoire de Biologie végétale, I, P. C. B.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'oxyde du linalol.* Note (*) de
Mme **Magdeleine Mousseron-Canet**, M. **Max Mousseron** et
Mlle **Christine Levallois**.

Dans une publication précédente [1] nous avions montré que l'oxyde du linalol déjà décrit dans la littérature [2] comme possédant la structure époxydique, était en réalité un hétérocycle oxygéné; pour cet hétérocycle deux structures furannique (I) et pyrannique (II) pouvaient être envisagées. Nous avions adopté la structure pyrannique pour les raisons suivantes :

1° Résistance extrême du produit vis-à-vis des agents de déshydratation, difficile à concevoir pour l'alcool tertiaire (I).

2° Ouverture acidocatalysée de l'époxyde donnant naissance au carbonium le plus substitué correspondant à (II) [3].

Ac+ AcO— + AcO—

3° Mécanisme concerté d'oxydation et de cyclisation conduisant également à (II).

H$\overset{+}{O}$ OH HO— + OH HO— O II OH O I

4° Formation d'une γ-lactone qui est le produit exclusif de l'oxydation chromique de l'oxyde du linalol, s'interprétant à partir de (I) ou (II).

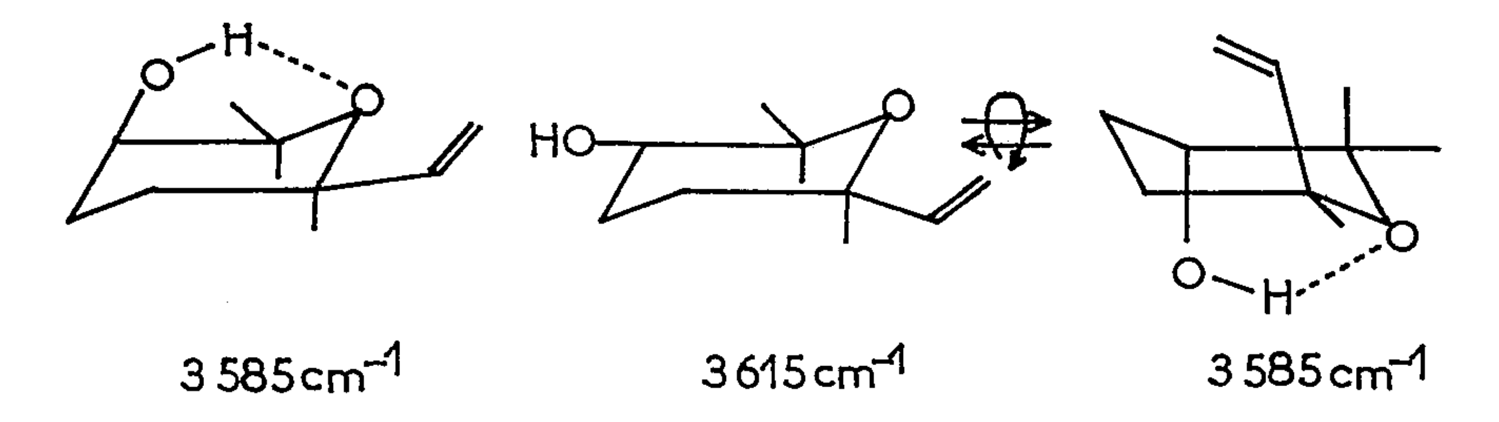
Depuis notre publication, l'intérêt porté par d'autres chercheurs à ce même sujet, nous a incité à publier nos derniers résultats (juin-juillet 1961).

Le linalol soumis à l'époxydation par l'acide perphtalique en solution éthérée a montré un seul pic sans le moindre épaulement secondaire par chromatographie en phase vapeur. Le produit d'époxydation $C_{10}H_{18}O_2$, $É_{15}$ 85° présente dans l'infrarouge une multiplicité de bandes dans la région 1 300-900 cm^{-1} [4].

La chromatographie en phase vapeur (avec Mme J. Wylde) (appareil Prolabo; colonne 4 m avec carbowax 400; température : 215°; débit : 4 l/h; pression à l'entrée, 760 mm) nous a permis de mettre en évidence deux pics de surfaces sensiblement égales, très voisins. Il a été possible par cette voie de séparer préparativement les deux oxydes isomères analytiquement

identiques. Le temps de rétention du premier pic est de 4 mn 10 s; le temps de rétention du deuxième pic est plus difficile à évaluer exactement, les deux pics étant très voisins; il est de 4 mn 40 s. La réinjection de ces deux produits n'a fourni qu'un seul pic pour chacun des composés injecté. Il s'agit bien de deux isomères dans le produit initial et non d'une isomérisation en cours de chromatographie. C'est donc sur des isomères à l'état pur que les mesures dans l'infrarouge et le spectre de résonance magnétique nucléaire ont été effectuées.

Partant d'un linalol actif sur la lumière polarisée, de configuration déterminée, il faut que les deux oxydes possèdent la même configuration sur ce même carbone. La stéréoisomérie tient à la position axiale ou équatoriale de l'hydroxyle [forme (II)] ou de la position de l'isopropanol [forme (I)]. L'examen du spectre infrarouge (F Li, avec une dilution 0,003 N), des deux oxydes séparés par chromatographie vapeur, montre pour l'oxyde isolé le dernier, une seule bande OH associée à 3 585 cm^{-1}; ce composé serait [forme (II)] l'isomère supportant l'hydroxyle axial entièrement associé à l'oxygène pyrannique. Le premier oxyde, examiné dans les mêmes conditions montre un crochet à 3 610 cm^{-1} pouvant être l'hydroxyle libre, et une bande à 3 585 cm^{-1} représentant l'hydroxyle associé. Ce composé serait [forme (II)] l'isomère supportant l'hydroxyle équatorial (3 610 cm^{-1}) existant en équilibre avec sa forme rotamère stabilisée par association 3 585 cm^{-1} ([4]).

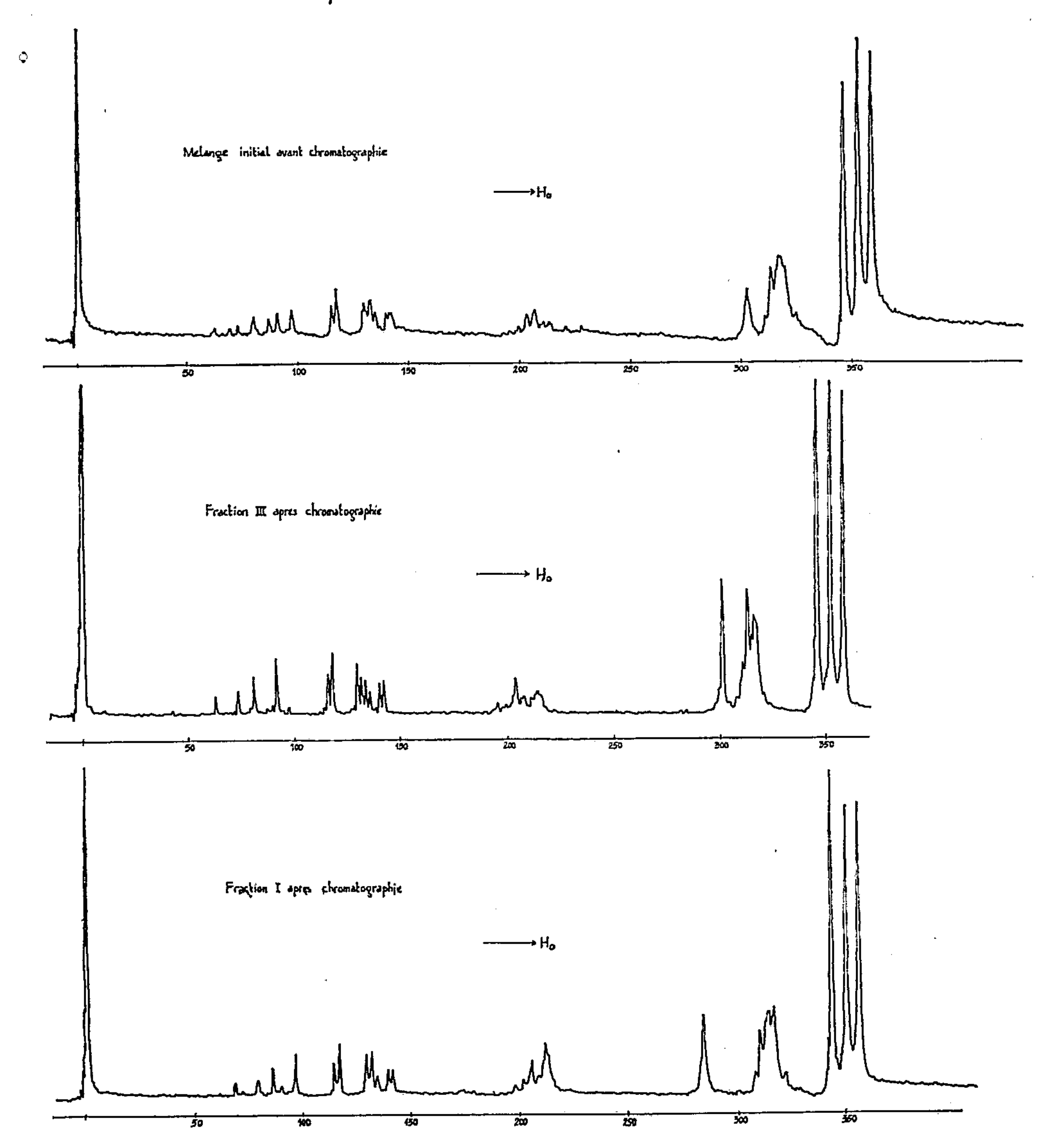


Notons que la forme furannique (I) peut également donner une liaison hydrogène.

Spectres de résonance magnétique nucléaire (avec J. Wylde et E. Arnal). — Les spectres de résonance magnétique nucléaire du produit de départ et des deux fractions (I) et (III) séparées par chromatographie en phase vapeur sont rapportés. Les mesures ont été effectuées «avec un spectromètre N.M.R.» Varian Haute Résolution V. 4311 fonctionnant à 56,4 mc/s. Les déplacements chimiques (Chemical Shift) sont en cycles par seconde par rapport au benzène utilisé comme référence interne : concentration, 2-5 %. Les bandes sont repérées par la méthode des bandes latérales; fréquence de modulation : 500 c/s; vitesses de balayage du champ : 1,06, 1,17 et 1,13 c/s/s respectivement; solvant CCl_4, concentration en produit : 11-12 %.

Les bandes entre 50 et 150 c/s correspondent aux protons du groupement vinylique; la bande à 200-220 au proton cyclique adjacent au groupe-

ment-OH (dans l'hypothèse d'une structure pyrannique) ou au proton cyclique adjacent à l'oxygène cyclique (dans l'hypothèse d'une structure furannique). La bande due au proton hydroxylique se situe entre 250 et 300; sa position dépend de la concentration. La bande des CH_2 cyclique se situe aux environs de 320 c/s; les trois groupements méthyles se trouvent aux environs de 350 c/s.



Au point de vue chimique nous avons répété [1] les essais de réduction par Al LiH_4 en très fort excès qui ont laissé l'oxyde absolument inchangé et donnant les deux mêmes pics dans la chromatographie en phase gazeuse.

La saponification alcaline de l'époxyde de l'acétate de linalyle [1] donne naissance de façon quantitative au même mélange d'oxydes du linalol, testés par infrarouge et par chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons repris l'oxydation chromique du mélange des oxydes. A côté de la γ-lactone déjà décrite, nous avons récupéré une partie du mélange d'oxydes n'ayant pas réagi; ce mélange examiné par la chromatographie en phase gazeuse montre toujours les deux mêmes pics prouvant que les deux oxydes du linalol ne s'oxydent pas préférentiellement, l'un par rapport à l'autre. Il n'a pas été possible d'isoler la cétone à laquelle la forme pyrannique (II) pourrait normalement donner naissance.

Le mélange des oxydes a été hydrogéné sous pression normale sur platine Adams. L'oxyde hydrogéné, $\acute{E}_{15}$ 85°; $C_{10}H_{20}O_2$, calculé %, C 69,72; H % 11,7; trouvé %, C 69,43; H % 11,51 montre dans l'infrarouge la disparition des bandes caractéristiques du groupe vinyle, sans qu'il existe une altération de l'ensemble du spectre. L'oxydation chromique conduit à un mélange dans lequel le spectre infrarouge révèle la présence d'une γ-lactone 5,60 μ et d'une cétone saturée 5,85 μ, alors que la cétone ne peut être isolée dans l'oxydation du produit non hydrogéné, dont l'oxygène hétérocyclique est de nature allylique.

La séparation de ces deux composés se fait à l'aide du réactif de Girard. La cétone régénérée de ce réactif donne une semi-carbazone F 165-168°.

$C_{11}H_{21}O_2N_3$, calculé %, 58,12; H 9,31; N 18,49; O 14,08; trouvé %, C 58,51; H 9,20; N 18,57; O 13,55.

Des résultats identiques sont obtenus à partir d'un dihydrolinalol obtenu par synthèse. Semi-carbazone F 165° trouvé % C 58,42; H 9,31; N 18,62.

Les conditions d'oxydation bichromate de sodium-acide sulfurique, en phase benzénique, sont particulièrement modérées en ce qui concerne la température voisine de 35°. A côté de la cétone et de la γ-lactone $C_7H_{12}O_2$, calculé %, C 65,59; H 9,44; trouvé %, C 66, 15; H 9,41, on récupère une partie de l'oxyde n'ayant pas réagi.

L'isolement de la cétone saturée $C_{10}H_{18}O_2$ à côté de la lactone nous incite à envisager la forme pyrannique (II) quoique les déterminations spectrales et de résonance magnétique nucléaire n'apportent pas de preuves structurales certaines.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) M. Mousseron, Mme Mousseron-Canet et C. Levallois, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 14.

(2) Prileshajew, *Ber.*, 42, 1909, p. 4013; Naves et Bachmann, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 1227.

(3) Mme Mousseron-Canet et M. Vedel, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 443.

(4) Barker, Brimacombe, Foster, Whiffen et Zweifel, *Tétrahédron*, 7, 1959, p. 10.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les membranes des pollens à « ballonnets » des Conifères.* Note (*) de MM. **Pierre Martens** et **Luc Waterkeyn**.

Morphologie et nature des membranes polliniques et, en particulier, de l'*intine*, dans les genres *Pinus* et *Picea*. Localisation respective de la callose, de la cellulose et de pectines.

Le contenu nucléaire et les mitoses gamétophytiques des pollens des Conifères ont été explorés, depuis longtemps, par les cytologistes. La coque résistante de leur *exine*, d'autre part, a été analysée fort minutieusement par les palynologistes. Mais leur *intine* — c'est-à-dire la vraie membrane cellulaire — est encore très mal connue. Et cette insuffisance est d'ailleurs manifeste pour le pollen de tous les Végétaux. Nous avons donc centré sur l'étude de l'intine nos récentes recherches sur les pollens « ailés » des Conifères. En attendant la publication prochaine d'un Mémoire détaillé dans *La Cellule*, on trouvera ici l'essentiel de nos résultats. Les espèces étudiées sont : *Pinus silvestris* L., *P. ayacahuite* Ehren., *P. strobus* L., *P. excelsa* Wall., *P. parviflora* Sieb. et Zucc., *P. sibirica* Mayr., *P. pinaster* Sol., *P. Banksiana* Lamb., *P. densiflora* Sieb. et Zucc., *P. mughus* Scop., *Picea glauca* Voss.

1. L'intine du pollen mûr des Pins, observé après l'anthèse, comporte toujours une couche interne continue, adjacente au cytoplasme, réfringente et anisotrope. L'épaisseur de cette couche est plus forte au pôle germinal. C'est elle qui amorcera plus tard le tube pollinique. La *cellulose*, constituant principal, y est associée à des *composés pectiques*, mais en faible proportion (*fig.* I, 1).

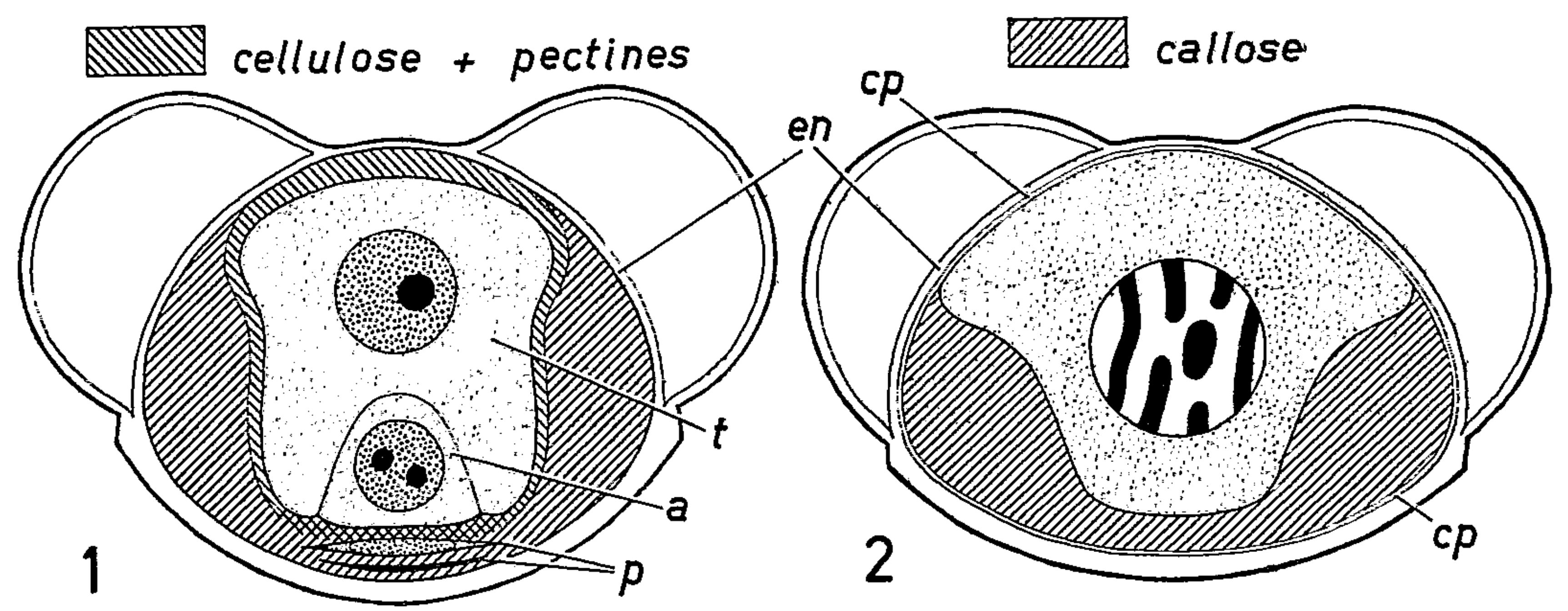


Fig. I. — Figures semi-schématiques indiquant la disposition et la nature des membranes polliniques. 1, *Pinus silvestris*, pollen mûr, après l'anthèse; 2. *P. excelsa*, microspore uninucléée, avant l'anthèse. *en.*, endexine; *c. p.*, couche pectique; *t*, cellule de tube (ou végétative); *a*, cellule anthéridiale (ou générative); *p*, cellules prothalliennes.

Cette *intine interne* (*i.i.*) est bordée extérieurement par une couche membranaire plus épaisse, *incomplète*, formant une sorte de coupe largement ouverte du côté germinal. Isotrope et très gonflée à l'état hydraté, cette coupe s'amincit et *devient anisotrope après déshydratation complète*, notamment dans le xylol et le baume; elle redevient isotrope après réhydratation. Elle est faite très principalement de *callose* (colorations électives, fluorescence par la méthode de Arens) (1). Mais la callose étant considérée comme isotrope par tous les auteurs, la biréfringence après déshydratation porte à admettre que cette couche n'est pas de callose pure.

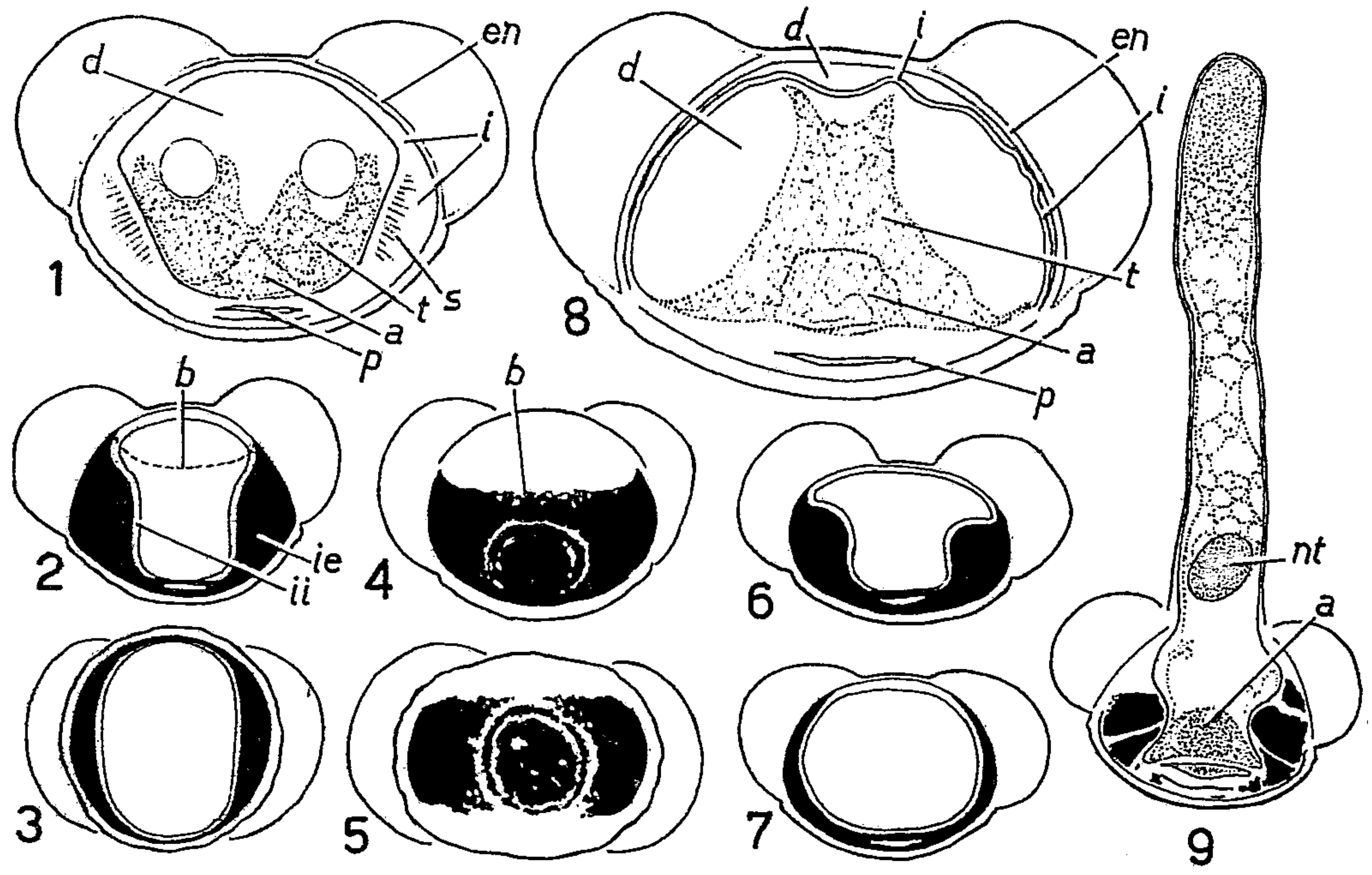


Fig. II. — 1, 2, 3, 9, *Pinus silvestris*; 4, 5, *P. ayacahuite*; 6, *P. strobus*; 7, *P. mughus*; 8, *Picea glauca*. 1 et 8 sans coloration. 2-7 et 9 : bleu résorcine (le bleu est traduit en noir plein). Vues polaires en 3 et 5, oblique en 4; toutes les autres sont latérales. (G × 700 pour 1 et 8; 420 pour les autres.) *i*, intine; *i. e.*, intine externe; *i. i.*, intine interne; *d*, décollement; *n. t.*, noyau de la cellule de tube; autres lettres comme pour la figure 1.

La morphologie de cette « coupe » callosique est très particulière. Toujours plus développée dans le plan des ballonnets, elle forme, sous une partie de ceux-ci, deux épaisses lentilles qui, en vue latérale et selon leur épaisseur, seront biconvexes, plan-convexes ou convexe-concaves (*fig.* II, 1, 2, 6, 7; *i. e.*) Ces lentilles s'achèvent le plus souvent en tranche aiguë vers le pôle germinal (*fig.* II, 2, 6); d'autre part, le bord de la coupe qui réunit ces lentilles est plus mince et plus écarté de ce pôle (*fig.* II, 2, 4, en *b*). Sous la « calotte » adjacente de l'exine, cette *intine externe* (*i. e.*) englobe le résidu des cellules prothalliennes (*fig.* I, 1 et II, 1).

Le contour interne de la coupe — et donc la masse totale de callose qu'elle comporte — présente une certaine variation suivant les espèces

et au sein d'une même espèce. Quand cette masse est la plus faible (exemple : *P. mughus*; *fig.* II, 7), le contour interne tend à être parallèle au contour externe et l'aspect de lentilles s'efface en vue latérale. Les variantes semblent bien avoir une valeur taxonomique.

2. Dans les grains mûrs entiers de *Pinus*, la couche callosique révèle une double hétérogénéité structurale :

a. Si elle est assez mince sous la calotte exinique, elle y est perforée ou fenestrée, la callose s'y ordonnant *symétriquement* par rapport aux cellules prothalliennes (*fig.* I, 4, 5). Cette hétérogénéité s'accentuera lors de la germination (*fig.* II, 9).

b. La partie la plus interne de cette couche présente, au niveau des lentilles, une fine striation radiale (*fig.* II, 1 en *s*).

3. Au stade plus précoce de la première division gamétophytique, les membranes polliniques de *Pinus excelsa* présentent deux différences, par rapport à celles du pollen mûr, librement disséminé (*fig.* I, 2) :

a. Une pellicule pectique *continue* (*cp*), extrêmement mince, est décelable contre l'endexine, extérieure à la couche callosique *discontinue*, déjà présente.

b. La couche callosique est adjacente au cytoplasme. Comme dans le pollen mûr, elle est anisotrope à l'état déshydraté, isotrope en milieu aqueux. L'intine interne, cellulosique et pectique, anisotrope *dans l'un et l'autre milieu*, n'existe pas.

La différenciation ultime du pollen comporte donc deux phénomènes membranaires *inverses* : d'une part la *formation* de cette couche interne, cellulosique et pectique, d'autre part, la *disparition* de la mince pellicule extérieure pectique. La couche callosique est donc interne au premier stade et externe au second.

4. La membrane pollinique de *Picea glauca* Voss. (grains mûrs, entiers, après l'anthèse) est très différente de celle des Pins (*fig.* II, 8). *Il n'y a aucune couche callosique.* L'intine (*i*) est simple, mince, complète, d'épaisseur égale partout, toujours anisotrope, apparemment cellulosique.

5. Lors de la germination du pollen *in vitro* (suivie pour *Pinus silvestris* et *P. ayacahuite*), les épaississements callosiques persistent dans nombre de grains, accentuant même leur renflement dans la cavité cellulaire (*fig.* II, 9). Mais la masse totale de callose (identifiable par les colorations électives et la fluorescence) diminue pourtant au cours de la croissance du tube pollinique, si l'on tient compte de l'ensemble d'un semis, comportant plusieurs centaines de grains. D'autre part, la membrane du tube révèle une imprégnation *faible* de *callose*, alors que cette substance est toujours absente dans la paroi qui occupe le pôle germinal du grain mûr, non germé, et qui amorce le tube plus tard.

6. Chez *Pinus* et *Picea*, contrairement à certaines données récentes, la base des ballonnets est toujours formée par l'endexine, non par l'intine.

7. Nos recherches ont confirmé partiellement les données anciennes de Mangin ([2]) sur les épaississements de callose dans l'intine du Pin silvestre, données souvent méconnues ou mal comprises et d'ailleurs inexactes sur plusieurs points. Nous admettons aussi, avec Mme Van Campo ([3]), que l'intine de *Picea* est mince et simple, celle de *Pinus* épaisse et complexe, tout en accordant mal sa documentation avec la nôtre. D'autre part, nous devons marquer un désaccord plus grave à propos du contenu cellulaire et des données nouvelles introduites par cet auteur, à son propos. Une terminologie identifiant le « corps pollinique » à la cellule anthéridiale et le « protoplasme clair » à la *cellule végétative* du pollen, nous paraît inacceptable *à priori*. De plus, la confrontation de nos documents avec ceux de l'auteur nous oblige à penser que, dans ceux-ci, les cellules anthéridiale et végétative, telles que les reconnaissent tous les cytologistes, n'ont pas été correctement identifiées et distinguées dans le pollen mûr.

(*) Séance du 25 septembre 1961.
([1]) WATERKEYN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4025.
([2]) MANGIN, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 36, 1889, p. 274.
([3]) VAN CAMPO, *Trav. Lab. Forest. Toulouse*, 1950.

(*Institut Carnoy, Louvain, Belgique, Département Cytologique et Botanique.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Deux modèles vérifiant certains axiomes de la théorie des ensembles de Gödel, et construits dans la théorie des ensembles arithmétiques de Kleene. Construction des modèles.* Note de M. **André Chauvin**, présentée par M. Gaston Julia.

Dans les deux modèles considérés, les classes et les ensembles de la théorie de Gödel sont interprétés respectivement par les ordinaux inférieurs à 2ω, et par les ordinaux finis. La relation d'appartenance s'interprète au moyen d'une énumération récursive des ensembles arithmétiques de Kleene.

On peut numéroter récursivement, avec répétitions, par tous les entiers naturels 0, 1, 2, ..., n, ... toutes les relations primitives récursives : $R(a, x)$, $R(a, x, y)$, $R(a, x, y, z)$, ... Ceci permet d'énumérer récursivement les propriétés de la hiérarchie de Kleene [1] :

$$(Ex)R(a, x),\quad (x)(Ey)R(a, x, y),\quad (Ex)(y)(Ez)R(a, x, y, z),\quad \ldots,$$
$$(x)R(a, x),\quad (Ex)(y)R(a, x, y),\quad (x)(Ey)(z)R(a, x, y, z),\quad \ldots,$$

de telle sorte que les propriétés $(Ex)\,R(a, x)$ soient numérotées par tous les entiers naturels, les autres propriétés étant numérotées par tous les ordinaux transfinis plus petits que 2ω (rappelons que, dans la suite ci-dessus, les relations R peuvent désigner toutes les relations récursives, ou seulement les relations primitives récursives). Nous appellerons N cette énumération avec répétitions des propriétés de Kleene, qui est aussi une énumération, avec répétitions, des ensembles arithmétiques de Kleene (un même ensemble de Kleene pouvant être défini par plusieurs formules équivalentes de la suite ci-dessus, donc pouvant avoir plusieurs numéros différents). En particulier, les ensembles récursivement énumérables, correspondant aux propriétés $(Ex)\,R(a, x)$, ont toujours un numéro entier, mais peuvent avoir aussi des numéros transfinis, puisqu'une propriété quelconque de la hiérarchie peut être équivalente à une propriété de la forme $(Ex)\,R(a, x)$. On sait qu'il existe dans la hiérarchie des ensembles non récursivement énumérables, qui, par conséquent, n'ont pas de numéro entier [2].

Nous désignerons par des majuscules les ordinaux plus petits que 2ω, par des minuscules les entiers naturels.

Par définition, la relation « $X = Y$ » est la relation d'égalité entre ordinaux. Les signes logiques sont employés avec leur sens habituel.

Par définition, la relation « $X \in_1 Y$ » signifie « l'entier X est élément de l'ensemble de Kleene de numéro Y dans l'énumération N ».

Par définition, la relation « $X \in_2 Y$ » signifie « l'entier X est élément de l'ensemble de Kleene de plus petit numéro Y dans l'énumération N », c'est-à-dire : « $X \in_1 Y$ et Y est le plus petit numéro de l'ensemble de Kleene de numéro Y ».

Nous désignerons ces deux relations par « $\in_i$ » (où $i = 1, 2$) ou simplement par « $\in$ » lorsqu'il n'y aura aucune confusion à craindre. Il y a lieu de remarquer que si X n'est pas un entier la relation $X \in_i Y$ n'est pas valable : les seules relations de cette espèce qui peuvent être valables sont de la forme $x \in_i Y$.

Par définition, $\mathfrak{Cls}(X)$ veut dire « X est un ordinal $< 2\omega$ », $\mathfrak{M}(X)$ veut dire « X est un entier naturel ».

La relation « x est l'entier de numéro y dans l'ensemble récursivement énumérable de numéro z dans l'énumération N », que nous noterons $\nu(x, y, z)$, est récursive. En effet, nous ne considérons dans la hiérarchie de Kleene que les relations récursives $R(a, x)$ de la forme $a = f(x)$, où f est une fonction primitive récursive quelconque — ce qui a l'avantage d'écarter les ensembles récursivement énumérables vides en tant que définis par les propriétés $(Ex) R(a, x)$, bien qu'ils puissent être définis par d'autres propriétés de la hiérarchie — de sorte que l'énumération de l'ensemble récursivement énumérable $(Ex) R(a, x)$ — de numéro z — soit : $f(0)$, $f(1)$, $f(2)$, ..., $f(n)$, ... Supposons que nous numérotions récursivement tous les couples d'entiers naturels par tous les entiers naturels, puis tous les triplets d'entiers naturels par tous les entiers naturels, et ainsi de suite; soit $a(u, v)$, $a(u, v, w)$, ... ou plus simplement a, quand il n'y a aucune confusion à craindre, le numéro du couple (u, v), du triplet (u, v, w), ... Alors la hiérarchie de Kleene fournit une hiérarchie de relations, que nous appellerons relations de Kleene; en suivant une notation de Wernher Markwald ([3]), nous désignerons les diverses relations, propriétés ou ensembles de Kleene par

E, AE, EAE, ...,

A, EA, AEA, ...

La relation $x \in_1 Y$ s'écrit : $(Ez)\, \nu(x, z, y)$ et est donc du type E. La relation $x \in_2 y$ s'écrit :

$$(Ez)\nu(x, z, y).(y')((x')((Ez')\nu(x', z', y') \equiv (Ez)\nu(x', z, y)) \rightarrow y' \geqq y)$$

et est donc du type AEA.

Nous interpréterons les *classes* de la théorie des ensembles de Gödel ([4]) comme les ordinaux plus petits que 2ω, les *ensembles* comme les entiers naturels, la relation $X = Y$ entre classes comme la relation d'égalité entre

ordinaux, la relation $X \in Y$ de Gödel comme la relation $X \in_i Y$: on obtient donc deux modèles M_1 et M_2, suivant que $i = 1$ ou $i = 2$.

Dans une prochaine Note, nous examinerons la validité des axiomes de la théorie de Gödel dans ces deux modèles.

(1) KLEENE, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 53, p. 41-73.

(2) KLEENE, *Introduction to Metamathematics*, Van Nostrand Co, New-York, 1952; *Bull. Amer. Math. Soc.*, 61, n° 3, Part 1, 1955; M. DAVIS, *Computability and unsolvability*, Mc Graw-Hill Book Co, New-York, 1958.

(3) WERNHER MARKWALD, *Math. Ann.*, 127, 1954, p. 135-149.

(4) GÖDEL, *Ann. Math. Studies*, n° 3, Princeton University Press, 1940.

MAGNÉTO-HYDRODYNAMIQUE. — *Sur le mouvement des champs magnétiques.* Note (*) de M. **John Carstoiu**, transmise par M. Henri Villat.

1. La présente Note a pour but de préciser quelques points d'un intérêt actuel se rattachant au potentiel vecteur électromagnétique $\vec{A}$ et son rapport avec la transformation de Clebsch ([1]), aujourd'hui un peu oubliée. Cette transformation trouve des applications nouvelles particulièrement utiles dans l'Électrodynamique cosmique ([2]).

2. On a par définition

$$\vec{B} = \text{rot}\,\vec{A}, \tag{1}$$

$\vec{B}$ étant l'induction magnétique.

Posons

$$\vec{A} = \nabla P + \Phi \nabla \Psi, \tag{2}$$

ce qui est l'analogue de la transformation de Clebsch en Hydrodynamique. Il vient

$$\vec{B} = \text{rot}\,(\Phi \nabla \Psi) = \nabla \Phi \times \nabla \Psi. \tag{3}$$

Cette représentation est identique à celle donnée par M. Sweet ([3]) à l'exception d'un facteur F, fonction de Φ et Ψ, intervenant dans le second membre de (3); or Lamb ([4]) a montré que ces deux genres de représentations sont équivalents.

Les conséquences immédiates de l'équation (3), à savoir

$$\vec{B}.\nabla\Phi = \vec{B}.\nabla\Psi = 0, \tag{4}$$

montrent que le vecteur $\vec{B}$ est tangent aux surfaces $\Phi =$ Cte., $\Psi =$ Cte., que nous appellerons *surfaces de force*, et qui correspondent aux surfaces de tourbillon dans l'Hydrodynamique.

Il en résulte aussi que l'expression

$$\vec{A}.d\vec{r} \tag{5}$$

est une différentielle totale sur n'importe quelle surface de force, en particulier donc sur les surfaces $\Phi =$ Cte, $\Psi =$ Cte.

3. On sait ([5]) que pour un fluide *parfaitement conducteur*, le vecteur $\vec{A}$ vérifie l'équation

$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \vec{v} \times \text{rot}\,A - \nabla \varphi, \tag{6}$$

avec la condition subsidiaire

(7) $$\operatorname{div} \vec{A} = 0;$$

$\vec{v}$ étant la vitesse d'une particule fluide et φ désignant le potentiel scalaire électrostatique intervenant dans la définition du champ électrique.

Substituant $\vec{A}$ donné par (2) dans l'équation (6), il vient

(8) $$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}(\nabla P + \Phi \nabla \Psi) &= \vec{v} \times (\nabla \Phi \times \nabla \Psi) - \nabla \varphi \\ &= (\vec{v}.\nabla \Psi)\nabla \Phi - (\vec{v}.\nabla \Phi)\nabla \Psi - \nabla \varphi,\end{aligned}$$

qu'on peut écrire

(9) $$\frac{d\Phi}{dt}\nabla \Psi - \frac{d\Psi}{dt}\nabla \Phi = -\nabla H,$$

en posant

(10) $$H = \frac{\partial P}{\partial t} + \Phi \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \varphi.$$

Il s'ensuit qu'on aura trois équations scalaires du type suivant :

(11) $$\left\{\begin{array}{l}\dfrac{\partial \Psi}{\partial x}\dfrac{d\Phi}{dt} - \dfrac{\partial \Phi}{\partial x}\dfrac{d\Psi}{dt} = -\dfrac{\partial H}{\partial x}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\end{array}\right.$$

Si l'on impose la condition $d\Phi/dt = d\Psi/dt = 0$, il viendra

(12) $$\frac{\partial P}{\partial t} + \Phi \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \varphi = Q(t),$$

$Q(t)$ étant une fonction arbitraire de t qu'on peut d'ailleurs faire rentrer dans P.

Dans le cas général, les équations (11) entraînent

(13) $$\frac{\partial(H, \Phi, \Psi)}{\partial(x, y, z)} = 0,$$

qui montre que H est de la forme $H(\Phi, \Psi, t)$. En résolvant alors en $d\Phi/dt$ et $d\Psi/dt$, on obtient les équations *canoniques* suivantes :

(14) $$\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \Psi}, \qquad \frac{d\Psi}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \Phi},$$

qui sont les analogues des équations données par Stuart ([6]) dans l'Hydrodynamique.

4. Il n'est pas inutile de remarquer que la conservation des lignes et surfaces de force se déduit aisément de la transformation (1). En effet, si l'on prend les variables de Lagrange, l'identité

(15) $$\vec{A}.d\vec{r} - A_0.d\vec{r}_0 = dF$$

montre que si l'on a

$$\vec{A}_0 . d\vec{r}_0 = dP_0 + \Phi_0 \, d\Psi_0, \tag{16}$$

on aura aussi

$$\vec{A} . d\vec{r} = d(F + P_0) + \Phi_0 \, d\Psi_0, \tag{17}$$

c'est-à-dire que les surfaces de force à l'instant initial resteront des surfaces de force.

5. Les équations (1) et (2) donnent

$$\vec{A} . \vec{B} = \nabla P (\nabla\Phi \times \nabla\Psi). \tag{18}$$

Donc, pour que les *lignes de courant* définies par

$$\vec{A} \times d\vec{r} = 0,$$

soient orthogonales aux lignes de force, il faut et il suffit qu'on ait

$$P = P(\Phi, \Psi). \tag{19}$$

D'autre part, ainsi que l'a montré M. Elsasser (7), la grandeur $\vec{A} . \vec{B}$ reste constante dans le mouvement. Il en résulte que si à l'instant initial les lignes de courant sont orthogonales aux lignes de force, elles leur resteront constamment orthogonales.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) *Journal de Crelle*, 1856; 1858. *Voir* aussi HILL, *Quart J. Math.*, 18, 1881, p. 168-174; P. APPELL, *Traité de Mécanique rationnelle*, Gauthier-Villars et Cie, Paris, t. III, 2e éd., 1909, p. 452-455; H. LAMB, *Hydrodynamics*, Dover Publications, New-York, 1945, p. 248-249.

(2) J. W. DUNGEY, *Cosmic Electrodynamics*, Cambridge University Press, 1958, p. 30-36.

(3) *Mon. Not. Royal Astr. Soc.*, 110, 1950, p. 69-83; *voir* p. 69; *voir* aussi *loc. cit.* (2), p. 31.

(4) LAMB, *loc. cit.* (1).

(5) *Cf.* W. M. ELSASSER, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 135-163; *voir* p. 139-140.

(6) *Cf.* LAMB, *loc. cit.* (1).

(7) *Loc. cit.* (5), p. 146.

(*Science for Industry, Inc., à Brookline, Mass.-U. S. A.*)

HYDRAULIQUE. — *Canaux alimentés latéralement par un déversoir à lame noyée.* Note [*] de M. **José S. Gandolfo**, transmise par M. Léopold Escande.

La lame noyée partiellement ou sur toute la longueur, établit une interdépendance du débit entre le déversoir et le canal collecteur.

L'objet de cette Note est de proposer un procédé de calcul permettant de dimensionner hydrauliquement ce type d'ouvrage qui possède des avantages économiques sur les canaux collecteurs alimentés à nappe libre.

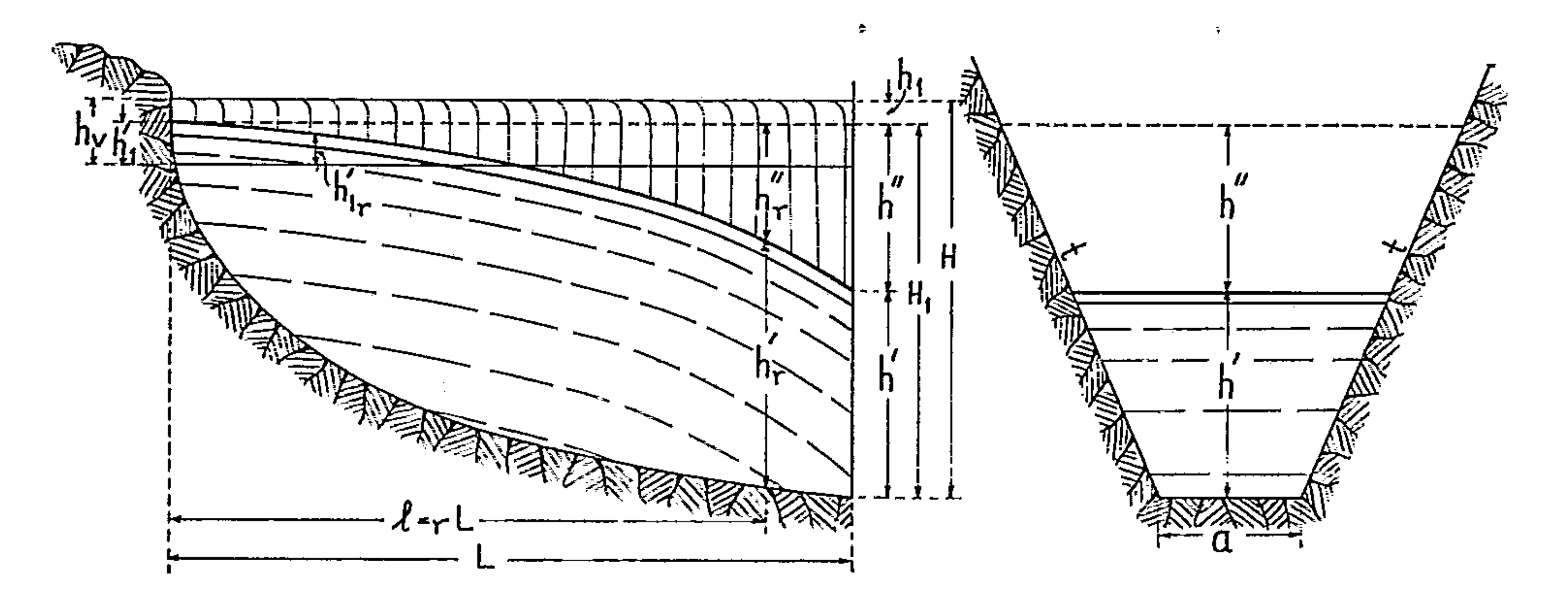
Entre deux sections r et $r + \Delta r$, il faut fournir de l'énergie pour :

a. imprimer au débit Q_r l'augmentation de vitesse;

b. proportionner au débit Q_r la vitesse $U_r + \Delta U_r$;

c. absorber le frottement et les chocs.

La crête du déversoir est dirigée suivant une ligne inclinée vis-à-vis de l'axe du canal collecteur. La nappe noyée possède une légère composante longitudinale dirigée vers l'aval du canal, qui correspond à une énergie cinétique suffisante pour compenser et au-delà les pertes dues au frottement et aux chocs, comme l'expérience le montre.



L'écoulement est permanent. On évalue la variation de la quantité de mouvement le long de l'axe du canal et en première approximation, on ne fait intervenir, comme force extérieure dirigée dans le sens de l'écoulement, que la composante du poids suivant la pente de la surface libre de l'eau dans le canal collecteur dh''_r/dl.

On adopte la loi de variation des vitesses établie par Hinds [1] : $U_r = ml^n$ et $U = mL^n$ dans lequelle n compris entre 0 et 1, est déterminée par les conditions économiques.

m, prend la valeur qui correspond dans chaque cas au maximum d'utilisation de l'énergie disponible et au minimum de H_1.

La variation des débits liquides le long du déversoir prend, avec une approximation suffisante, l'expression pr^s.

s, est choisie de telle sorte qu'il y ait équivalence des aires comprises entre les axes de coordonnés et la courbe représentative de la fonction pr^s d'une part et la courbe expérimentale de la variation des débits liquides unitaires q, le long du déversoir, d'autre part; p correspond à la valeur relative du débit liquide unitaire dans la section où $r = 1$.

On obtient ainsi

$$dh''_r = \frac{1}{g}\left(U_r \frac{dU_r}{dl} dl + \frac{qpr^s}{Qr} U_r^2 \, dl\right),$$

$$h''_r = \frac{U^2}{2g} \frac{n+s+1}{n} r^{2n}.$$

1. Quand il s'agit de calculer Q et de dimensionner la structure, il faut fixer les valeurs de h_r, h'_1, H_1, a, t.

Posant

$$A = \frac{t}{4g^2}, \qquad B = \frac{a + 2tH^1}{2g}, \qquad C = H_1(a + tH_1); \qquad D = \left(\frac{3B - (9B^2 - 20AC)^{\frac{1}{2}}}{10A}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

On obtient, en écrivant la condition de débit maximal $dQ/dm = 0$.

$$U = D\left(\frac{n}{n+s+1}\right)^{\frac{1}{2}};$$

$$h'' = \frac{D^2}{2g} \qquad \text{(indépendant de } n, s, p, U, Q\text{)}.$$

$$Q = (0,8\,C + 0,4\,BD^2)\, D\left(\frac{n}{n+s+1}\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$L = \frac{Q}{q} \frac{s+1}{p},$$

$$h'_r = h' r^{\frac{1-n+s}{2}}.$$

Quand la section est rectangulaire :

$$a_r = a r^{\frac{1-r+s}{2}},$$

$$h'' = \frac{H_1}{3},$$

$$Q = \frac{aU^3}{g} \frac{n+s+1}{n}.$$

Les autres expressions restent égales, la largeur a du fond du canal reste constante, et alors

$$h'_r = h' r^{1-n+s}.$$

2. Quand il faut calculer le projet de la structure, en prenant Q maximal et en fixant les valeurs de h_r, a, t, n, s; ces deux dernières valeurs définissent une position unique pour h'_1, et la valeur de p est presque toujours 1 :

$$U^3 = \frac{gQ}{\left(\frac{4tQ}{U} + a^2\right)^{\frac{1}{2}}} \frac{n}{n+s+1}; \qquad h' = \left[\frac{Q}{tU} + \left(\frac{a}{2t}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} - \frac{a}{2t}.$$

Les mêmes expressions pour h''_r, L, h'_r, a_r.

Quand la section est rectangulaire :

$$U = \left(\frac{gQ}{a}\,\frac{n}{n+s+1}\right)^{\frac{1}{3}}; \qquad h' = \frac{Q}{aU}.$$

En conclusion, les simplifications prises en compte permettent effectivement de calculer pour un projet les différentes dimensions relatives du canal collecteur et du déversoir latéral.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur l'équilibre du sodium* (Na I) *dans l'atmosphère solaire.* Note (*) de M. **Hollis R. Johnson**, présentée par M. André Danjon.

Il y a eu récemment dans la littérature de grandes discussions au sujet des données actuelles sur les écarts à l'E.T.L. (équilibre thermodynamique local) dans la photosphère solaire. Pecker ([1]) et ses collaborateurs ont présenté des données tirées de l'étude de plusieurs éléments et molécules qui indiquent que de tels écarts existent et peuvent avoir une influence importante sur les déterminations d'abondance. D'un autre côté, certains chercheurs du Michigan ont mis en doute ces résultats ([2]). En vue d'apporter plus de lumière sur ce sujet, une recherche empirique de l'équilibre de Na I a été effectuée. Le sodium neutre a été choisi non seulement parce que ses forces d'oscillateur sont bien connues, mais aussi parce que la simplicité de sa structure atomique permet également de s'attaquer, au point de vue théorique, au problème de l'équilibre, ce qui n'était pas possible avec les recherches antérieures.

Les intensités centrales de 16 raies de Fraunhofer de Na I sans blend ont été mesurées dans l'*Atlas* d'Utrecht ([3]) et dans le *Ultraviolet Atlas* de Bruckner ([4]). Après correction du profil instrumental, l'intensité centrale de chaque raie a été transformée en température d'excitation T_{exc}) en utilisant l'équation

$$I_0(\tau_l = 0) = B_\lambda(T_{exc}(\tau_l = \tau^*)),$$

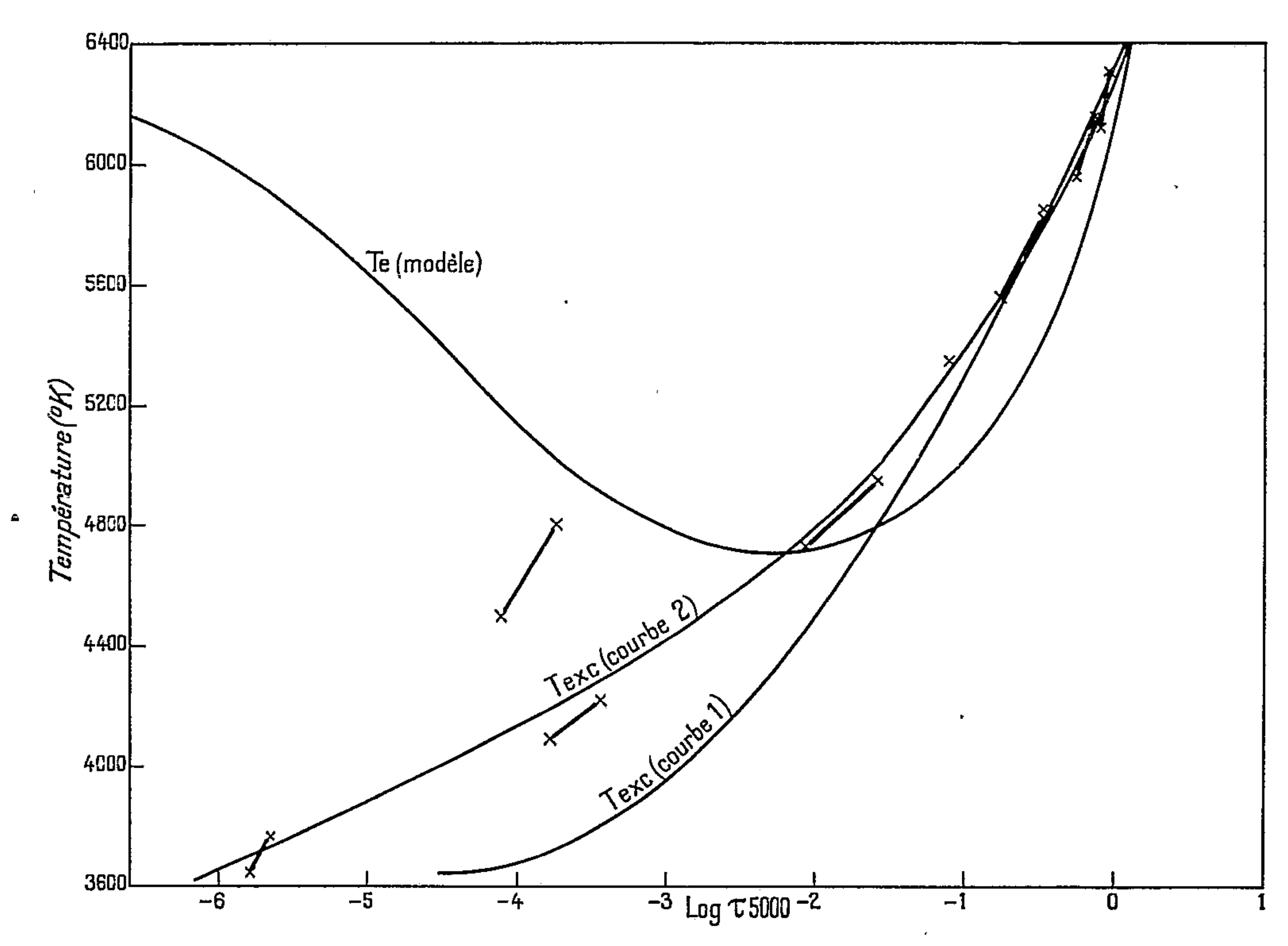
où I_0 est l'intensité corrigée au centre de la raie, B_λ la fonction de Planck et τ_l la profondeur optique totale au centre de la raie. Chaque température d'excitation est associée à une profondeur optique en supposant un modèle d'atmosphère et en posant $\tau^* = 1$. Le modèle d'atmosphère employé est le même que celui utilisée précédemment par les chercheurs de Paris : il est basé sur le modèle photosphérique de Minnaert. On suppose que la température cinétique est égale à la température électronique, T_e.

La figure 1 montre la courbe de T_{exc} construite en fonction de τ_c (courbe 1), comparée au modèle utilisé. La dispersion des points est très petite, attestant probablement la précision des forces d'oscillateur utilisées, qu'on a prises dans les articles de Bates et Damgaard ([5]). Le résultat important qu'on en tire est que T_{exc} ne coïncide pas avec T_e, comme cela aurait été le cas si l'E.T.L. existait, dans ce sens que $T_{exc} > T_e$ pour τ_c (5 000 Å) $> 0{,}025$ et que $T_{exc} < T_e$ pour τ_c (5 000 Å) $< 0{,}025$. Il n'y a que pour τ_c (5 000 Å) $\gtrsim 1{,}5$ que T_{exc} reste finalement égal à T_e.

Il est évident que ces résultats sont influencés par le choix du modèle. On a déjà montré toutefois que le comportement très différent de T_{exc} par rapport à T_e pour divers éléments peut difficilement être expliqué par un

modèle incorrect, car, tandis qu'un modèle différent peut réduire pour un élément le désaccord entre T_{exc} et T_e, il l'augmente pour un autre. Le fait d'ajouter la turbulence au modèle déplacerait toute la courbe T_{exc} vers des profondeurs optiques plus grandes, rapprochant T_{exc} de τ_c pour les raies faibles, mais laissant de grands écarts pour les raies fortes.

Une seconde itération a également été effectuée en utilisant la 1re courbe de T_{exc} fonction de τ_c pour déterminer à nouveau la valeur de τ_c pour $\tau^* = 1$. Les résultats ont été portés sur un graphique et les points obtenus donnent la courbe 2 de la figure. Une particularité intéressante de ce



Température en fonction de la profondeur optique à 5 000 Å.

La courbe marquée « modèle » est celle de la température électronique. Les courbes 1 et 2 sont les températures d'excitation trouvées pour les raies de Na I, respectivement en 1re et 2e approximation.

résultat est la différence qui existe en T_{exc} entre les deux paires de points à $\tau_c = 10^{-4}$, ces points appartenant aux doublets à 3 300 et 8 195 Å. Étant donné la grande différence de longueur d'onde entre les deux paires de points et l'incertitude du modèle à la longueur d'onde la plus courte, la différence n'existe peut-être pas réellement. Si, toutefois, on peut prouver qu'elle existe, cela pourrait être intéressant au point de vue de la théorie du non-E.T.L. Une autre caractéristique intéressante de ces courbes de T_{exc} est leur similitude pour des valeurs moyennes de τ_c, comme l'a montré également Kandel dans son étude de Ti [6].

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) J.-C. PECKER, *Ann. Astr.*, 22, 1959, p. 499.

(2) L. GOLDBERG, E. A. MULLER et L. H. ALLER, *Ap. J.*, Suppl. 5, n° 45, 1960.

(3) M. MINNAERT, G. F. W. MULDERS et J. HOUTGAST, *Photometric Atlas of the Solar Spectrum*, Amsterdam, 1940.

(4) G. BRUCKNER, *Photometric Atlas of the Near Ultraviolet Solar Spectrum*, Göttingen, 1960.

(5) D. R. BATES et A. DAMGAARD, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A, 242, 1949, p. 101.

(6) R. KANDEL *Ann. A. S. N.* 23, 1960, p. 995.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

PYROMÉTRIE. — *Sur une mesure de la température de collecteur d'un transistor jonction silicium NPN du type MESA.* Note (*) de MM. **Pierre Thureau** et **Jacques Benois**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les perfectionnements récents apportés à la mesure des températures de surface par photoluminescence ([1]), ([2]), ([3]) permettent d'envisager une mesure optique relativement ponctuelle d'une température de surface, dans des conditions où cette mesure est particulièrement peu accessible, notamment sur les éléments de certains transistors.

Nous avons expérimenté un transistor, jonction silicium, NPN du type MESA dont la configuration schématique est représentée sur la figure 1. Les jonctions émetteur-base et collecteur-base figurent sur la face postérieure de la figure.

La connexion de collecteur a été revêtue d'une très mince pellicule d'un sulfure mixte Zn.Cd activé au manganèse et à l'or.

Le rapport α des intensités de deux intervalles spectraux convenablement choisis (505 et 562,5 mμ) dans l'émission luminescente de ce sulfure excité par le proche ultraviolet, permet de définir un paramètre thermosensible dont la variation est marquée dans l'intervalle 20-150°C des températures à mesurer. L'évolution de ce paramètre thermosensible en fonction de la température est représentée sur la figure 2.

Les développements récents de la technique des photomultiplicateurs permettent la mesure de ce paramètre thermosensible malgré les très faibles niveaux disponibles dans l'émission luminescente d'une surface aussi réduite.

Le transistor utilisé a été pris, sans aucune protection, à l'air libre, la plaquette de silicium étant disposée verticalement. La surface dont on étudie la température est la portion hachurée de la connexion de collecteur dont la surface est de l'ordre de 0,6 × 0,6 mm.

Le transistor a été utilisé en montage base commune. Les mesures ont été réalisées pour des puissances croissantes dissipées au collecteur, le courant émetteur étant maintenu constant.

Les résultats, et leurs courbes représentatives sont traduits par le tableau I et la figure 3.

Une certaine dispersion relative des points expérimentaux traduit les conditions aléatoires du refroidissement par convection naturelle, ainsi que l'instabilité qui apparaît dans les caractéristiques du transistor, dès que la température de la connexion de base dépasse 100°C.

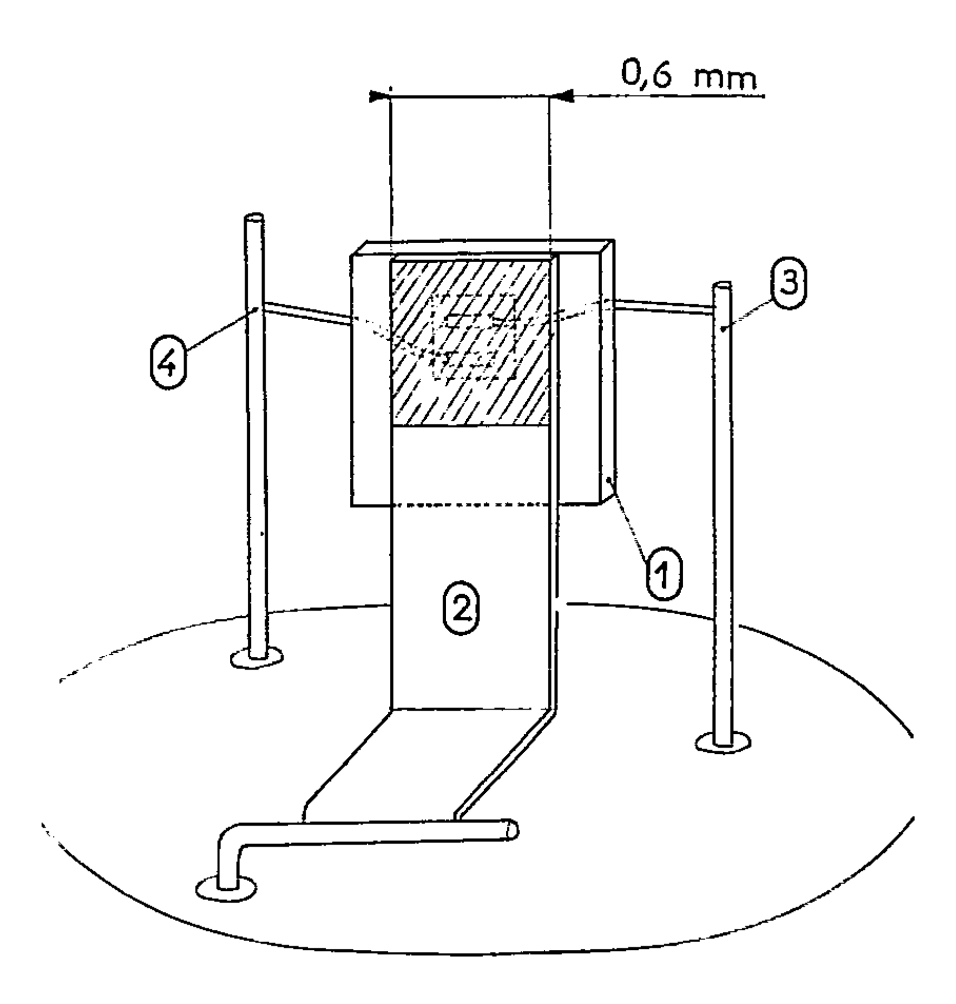


Fig. 1. — 1, plaquette de silicium; 2, connexion de collecteur; 3, connexion d'émetteur; 4, connexion de base.

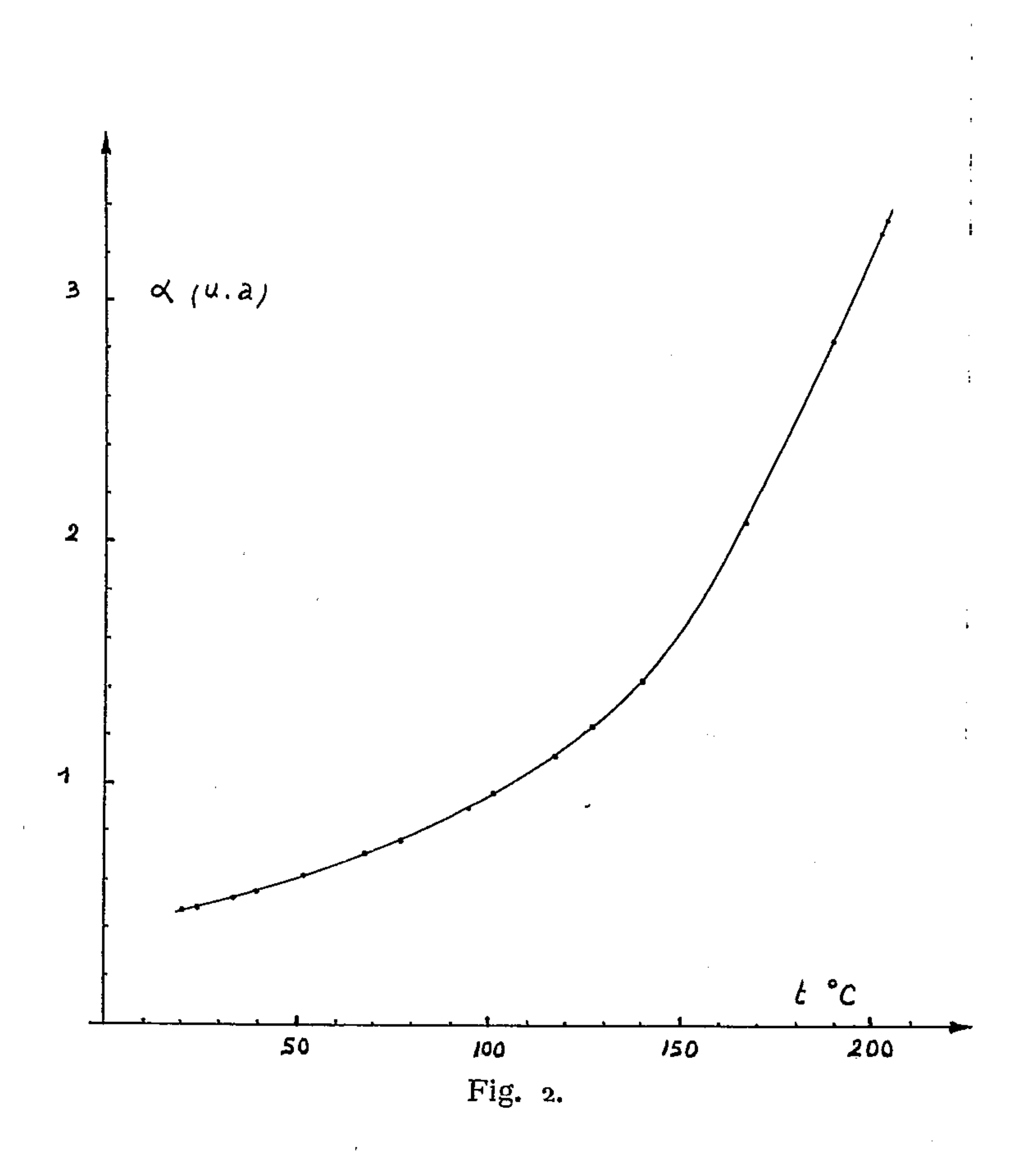


Fig. 2.

TABLEAU I.

Température ambiante : 25° C.

I_E = 0 mA.

P_c(mW)	4,6	13,2	30	46,9	66	79	94,5	118	120,6
t(°C)	27	32	41	53,5	67	81	94	119	119,5

I_E = 5 mA.

P_c(mW)	10,2	13,7	20,2	34,1	61	84,8	100,8	117	128
t(°C)	31,5	33	36,5	45	63	83,5	103	117	127

I_E = 10 mA.

P_c(mW)	23,6	48	71,5	92	106,5	115	127,5
t(°C)	39	52,5	75,5	93	106	113	125,5

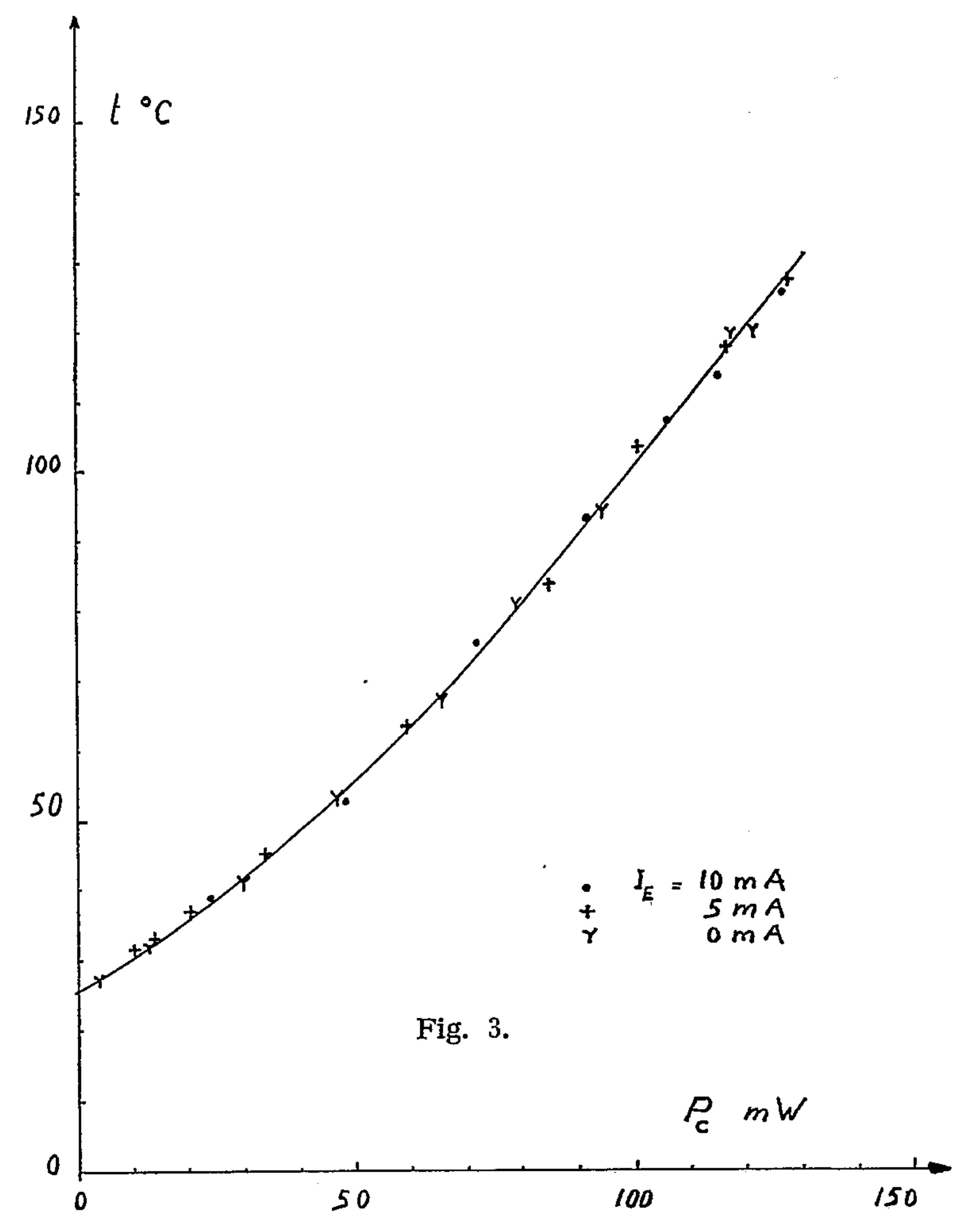


Fig. 3.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) P. THUREAU et J. P. LEROUX, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3424.

(2) J. P. LEROUX, *Étude de la détermination des températures de surface* (0-400°C) *par l'intermédiaire des émissions de minces revêtements photoluminescents* (*Thèse*, Paris, 1961).

(3) P. THUREAU, *Mesure des températures de surface par photoluminescence* (*Journées internationales de la transmission de la chaleur*, 1961, 5.04).

ÉLECTRICITÉ. — *Étude de l'autodémodulation ionosphérique au voisinage de la gyrofréquence.* Note (*) de MM. **Pierre Dupin**, **Jean Bajon** et **Pierre Josserand**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs mettent en évidence un phénomène nouveau observé dans la propagation des ondes dont les conditions de réflexion sur l'ionosphère varient en fonction de la fréquence de modulation de la porteuse.

A la suite d'essais entrepris en vue d'étudier le phénomène de self-modulation d'une onde haute fréquence modulée en amplitude dont la porteuse est voisine de la gyrofréquence nous avons remarqué au cours du dernier essai l'existence d'un phénomène de dispersion lié à la fréquence de modulation de l'onde porteuse.

L'émetteur était situé à Francfort, le point de réception était à Toulouse (E.N.S.E.E.H.T.). La fréquence de la porteuse était de 872 kc. Le poste émetteur émettait durant trois séquences de 40 mn dans les conditions suivantes : puissance constante et égale à 150 kW, taux de modulation à l'émission maintenu constant et égal à 60 % pendant toute la durée de l'émission (1[re] séquence, fréquence de modulation : 300 c/s; 2[e] séquence : 1000 c/s; 3[e] séquence : 2 500 c/s).

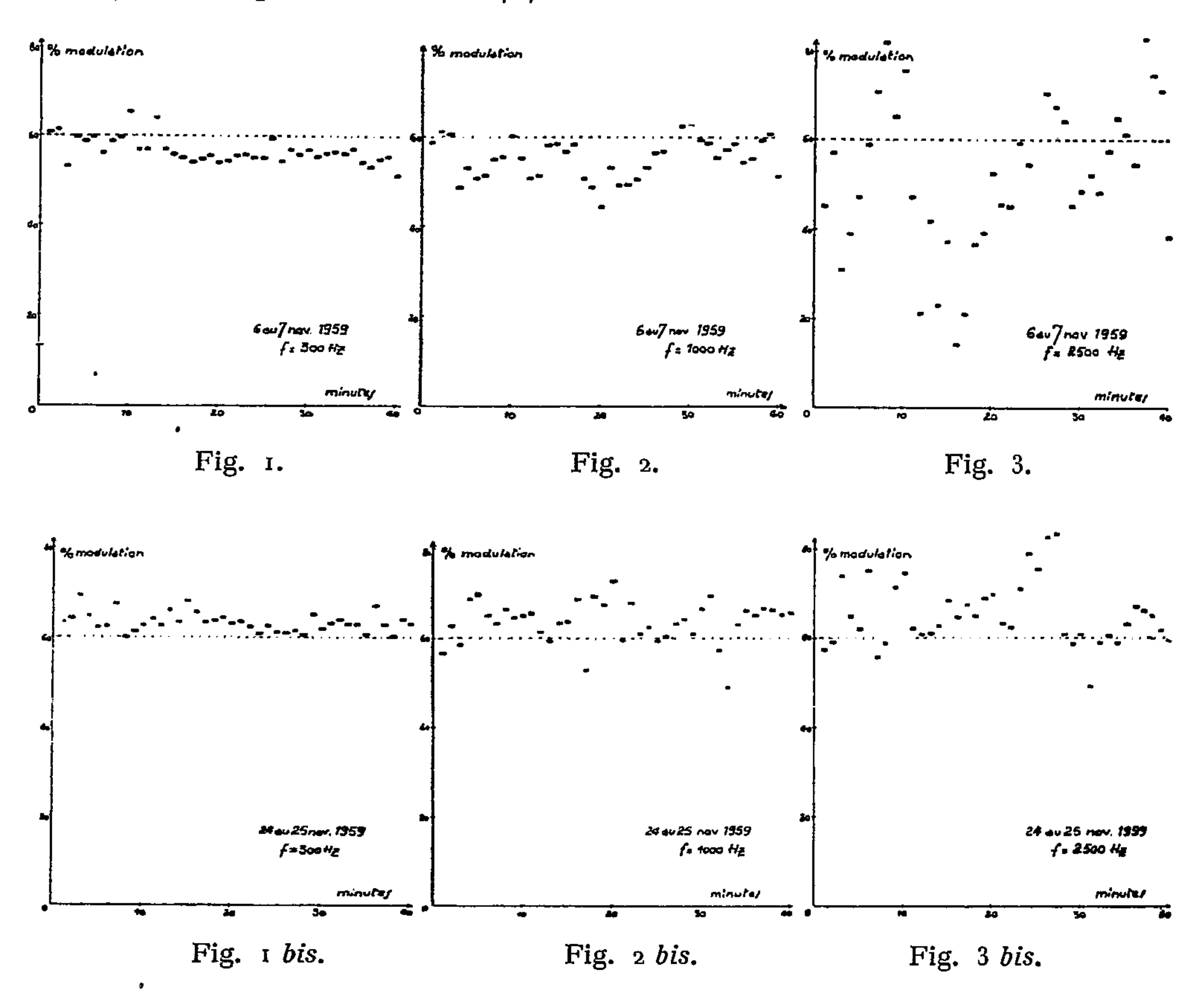


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1 *bis*. Fig. 2 *bis*. Fig. 3 *bis*.

Le dispositif expérimental de mesure que nous avons réalisé utilisait un récepteur de trafic modifié de façon à élargir la bande passante pour qu'aucun affaiblissement ne soit apporté aux fréquences de modulation élevées. Avant la détection, le signal était envoyé sur un oscilloscope dont l'écran était photographié toutes les secondes à l'aide d'une caméra.

Les clichés ainsi obtenus permettaient de mesurer aux trois centres de réception captant les signaux, en particulier le Centre de Naples, dirigé par M. le Professeur Cutolo, et le Centre de réception de l'École Nationale Supérieure d'Électrotechnique, d'Électronique et d'Hydraulique de Toulouse, la variation de la moyenne du taux de modulation par minute pendant une durée de 40 mn, et cela, pour chacune des fréquences de modulation.

Ce dépouillement, portant sur deux cycles d'essais effectués à quinze jours d'intervalle, a mis en évidence un phénomène nouveau qui n'est autre que l'influence de la valeur de la fréquence de modulation sur l'autodémodulation influence nettement mise en évidence par les figures 1, 2 et 3, 1 *bis*, 2 *bis* et 3 *bis* la dispersion des points est d'autant plus grande que la fréquence de modulation est élevée.

De nouveaux essais effectués prochainement permettront de mieux analyser et de mettre en évidence les causes de cette dispersion.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Recherche d'équations aux différences finies pour des points situés à la limite d'une distribution superficielle de charges. Fonction flux des systèmes de révolution.* Note (*) de M. **Jacques Gelard**, transmise par M. Léopold Escande.

En dehors d'une distribution superficielle de charges sur une surface (S) (*fig.* 1), la *fonction flux* obéit à l'équation ($k = -1$)

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{k}{R}\frac{\partial}{\partial R}\right\}\Phi(R, z) = 0.$$

Sur la surface (S) les conditions aux limites s'écrivent [1]

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial \Phi_{(+)}}{\partial t} - \dfrac{\partial \Phi_{(-)}}{\partial t} = 2\pi R\sigma, \\ \dfrac{\partial \Phi_{(+)}}{\partial n} - \dfrac{\partial \Phi_{(-)}}{\partial n} = 0, \quad \text{avec} \quad \dfrac{\partial}{\partial n} = (\vec{n}.\overrightarrow{\text{grad}}) = (nz\, dz + n_R\, dR). \end{array}\right.$$

Nous allons déterminer des équations aux différences finies pour des points situés à la limite d'une distribution superficielle de charges dans le cas de surfaces (S) particulièrement intéressantes :

1. *Surfaces* (S) *dont la méridienne est une demi-droite perpendiculaire*

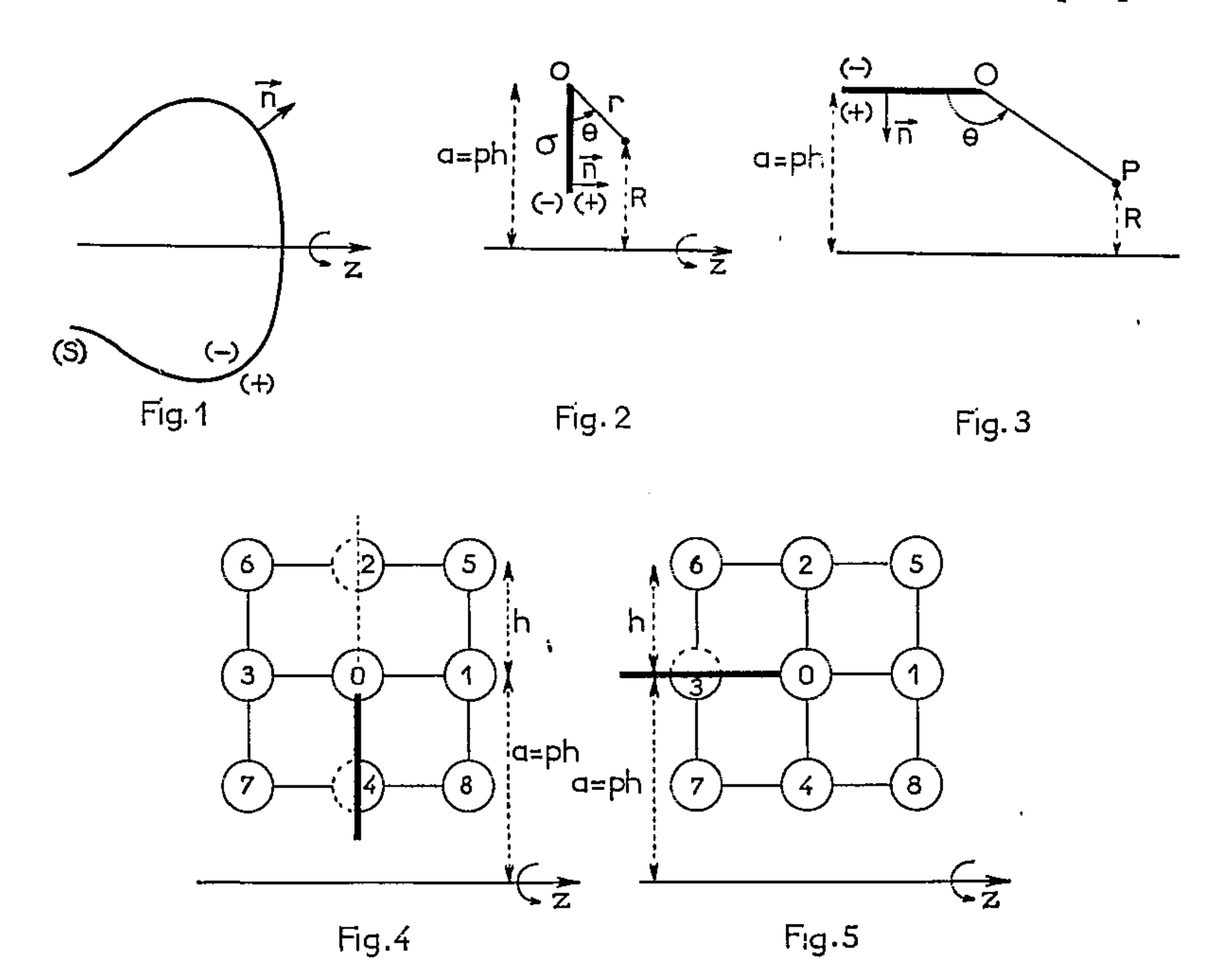


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 4 Fig. 5

à l'axe de révolution (*fig.* 2). — Le flux dans la région voisine de O peut s'exprimer par une somme de deux fonctions

$$(2)\qquad \Phi = X + G.$$

l'une X régulière jusqu'aux termes du quatrième ordre, l'autre G obéissant aux relations (1) et vérifiant

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{\partial^2}{\partial R^2}+\frac{k}{R}\frac{\partial}{\partial R}\right\}G=r^3 f\left(r,\ \theta,\ \mathrm{Log}\frac{r}{h}\right)\quad \text{à l'approximation d'ordre 4.}$$

Le développement de la fonction Φ peut alors s'écrire (2) :

$$(3)\quad \Phi = X+\sigma_0 a^2\left[\frac{r}{a}\left(\theta\cos\theta+\sin\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}\right)-\frac{r^2}{2a^2}\theta\cos^2\theta-\frac{r^2}{2a^2}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}\right.$$
$$+\frac{r^3}{16a^3}\sin\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}-\frac{3}{64}\frac{r^3}{a^3}\sin\theta$$
$$\left.+\frac{r^4}{32a^4}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}-\frac{7}{384}\frac{r^4}{a^4}\sin\theta\cos\theta\right]$$
$$+\frac{\sigma'_0 a^3}{2}\left[\frac{r^2}{a^2}\left(\theta\cos2\theta+\sin2\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}\right)-\frac{2}{3}\frac{r^3}{a^3}\theta\cos\theta+\frac{5}{3}\frac{r^3}{a^3}\theta\cos\theta\sin^2\theta\right.$$
$$-\frac{3}{2}\frac{r^3}{a^3}\sin\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}+\frac{5}{3}\frac{r^3}{a^3}\sin^3\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}-\frac{r^4}{12a^4}\theta\sin^4\theta$$
$$\left.-\frac{r^4}{12a^4}\sin\theta\cos^3\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}+\frac{r^4}{8a^4}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}-\frac{r^4}{24a^4}\sin\theta\cos\theta\right]$$
$$+\sigma''_0 a^4\left[\frac{r^3}{6a^3}\left(\theta\cos3\theta+\sin3\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}\right)-\frac{r^4}{8a^4}\theta\cos2\theta+\frac{r^4}{2a^4}\theta\sin^2\theta\right.$$
$$\left.-\frac{2}{3}\frac{r^4}{a^4}\theta\sin^4\theta+\frac{2}{3}\frac{r^4}{a^4}\sin^3\theta\cos\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}-\frac{5}{24}\frac{r^4}{a^4}\sin2\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}\right]$$
$$+\frac{\sigma'''_0 a^5}{24}\left[\frac{r^4}{a^4}\left(\theta\cos4\theta+\sin4\theta\,\mathrm{Log}\frac{r}{h}\right)\right].$$

Au point O (*fig.* 4) la fonction X vérifie l'équation aux différences finies habituelles $a_0 X_0=\sum_{i=1}^{i=8} a_i X_i$, ou si l'on a une discontinuité de la fonction Φ au point O :

$$a_{(0+)}X_{(0+)}=\sum_{i=1}^{i=8}a_i X_i-a_{(0-)}X_{(0-)},\qquad \text{avec}\quad a_{(0+)}=48p(14p^2-1),\qquad a_{(0-)}=24p(12p^2-3).$$

De la relation (2), on déduit l'expression

$$a_{(0+)}\Phi_{(0+)}=\sum_{i=1}^{i=8}a_i\Phi_i-a_{(0-)}\Phi_{(0-)}+a_0 G_0-\sum_{i=1}^{i=8}a_i G_i$$

qui nous permet de déterminer sans difficultés l'équation aux différences finies cherchée :

$$(4)\quad a_{(0+)}\Phi_{(0+)}=\sum_{i=1}^{i=8}a_i\Phi_i-a_{(0-)}\Phi_{(0-)}+3[64p^4-12p^2-1]\pi\sigma_0 h$$
$$+[96p^4-16p^3-26p^2-p-2]\pi\sigma'_0 h^2$$
$$+\frac{\pi}{4}[128p^4-32p^3-40p^2-2p-3]\sigma''_0 h^3$$
$$+\frac{p\pi}{4}[32p^3+16p^2+2p+1]\sigma'''_0 h^4.$$

2. — *Surface* (S) *dont la méridienne est une demi-droite parallèle à l'axe de révolution* (*fig.* 3). — On a pour Φ le développement

$$\begin{aligned}\Phi = X + \sigma_0 a^2\Big[& \frac{r}{a}\left(\theta\cos\theta + \sin\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h}\right) - \frac{r^2}{4a^2}\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h} + \frac{3}{16}\,\frac{r^2}{a^2}\cos 2\theta \\ & - \frac{r^3}{16a^3}\sin\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h}\,\frac{r^4}{32a^4}\sin^2\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h} + \frac{r^4}{128a^4}\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h} - \frac{r^4}{192a^4}\sin^2\theta - \frac{5r^4}{1536a^4}\Big] \\ + \frac{\sigma'_0 a^3}{2}\Big[& \frac{r^2}{a^2}\left(\theta\cos 2\theta + \sin 2\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h}\right) + \frac{r^3}{3a^3}\,\theta\sin^3\theta \\ & - \frac{r^3}{3a^3}\sin^2\theta\cos\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h} - \frac{r^3}{6a^3}\cos\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h} + \frac{r^4}{12a^4}\,\theta\sin^4\theta \\ & - \frac{r^4}{12a^4}\sin^3\theta\cos\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h} - \frac{r^4}{24a^4}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h} - \frac{r^4}{24a^4}\sin\theta\cos\theta\Big] \\ + \frac{\sigma''_0 a^4}{6}\Big[& \frac{r^3}{a^3}\left(\theta\cos 3\theta + \sin 3\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h}\right) + \frac{r^4}{a^4}\,\theta\sin^3\theta\cos\theta \\ & - \frac{r^4}{a^4}\sin^2\theta\cos^2\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h} - \frac{r^4}{4a^4}\cos 2\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h} + \frac{r^4}{8a^4}\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h}\Big] \\ & + \frac{\sigma'''_0 a^5}{24}\left[\frac{r^4}{a^4}\left(\theta\cos 4\theta + \sin 4\theta\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{h}\right)\right].\end{aligned}$$

D'où l'on déduit l'équation aux différences finies valable en O (*fig.* 5)

$$\begin{aligned}a_0\Phi_0 = & \sum_{i=1}^{i=8} a_i\Phi_i \\ & + 3\left[64p^4\pi + 8p^3\pi - 20p^2\pi + 12p - p\pi + 3p\,\mathrm{Log}\,2 - \frac{1}{4p} - \frac{3\,\mathrm{Log}\,2}{8p}\right]\sigma_0 h \\ & + 3p\pi[32p^3 - 10p + 1]\sigma'_0 h^2 + p[32p^3\pi - 8p^2\,\mathrm{Log}\,2 - 10p\pi + \mathrm{Log}\,2]\sigma''_0 h^3 \\ & + p\pi\left[8p^3 - 4p^2 - \frac{5p}{2} + \frac{5}{4}\right]\sigma'''_0 h^4.\end{aligned}$$

A l'approximation du second ordre, on trouve les deux expressions

$$8p(0) = 2p[(1) + (3)] + (2p-1)(2) + (2p+1)(4) + 2\pi p^2\sigma_0 h + \frac{p\pi}{2}[2p-1]\sigma'_0 h^2$$

$$4p(0) = (2p-1)[(5)+(6)] + (2p+1)[(7)+(8)] + p\pi\sigma_0 h.$$

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) *Voir* E. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

(2) Les premiers termes de ces développements correspondent à $k = 0$; ce sont des fonctions analytiques vérifiant les conditions (1).

(3) E. DURAND, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2355.

THÉORIE DES PLASMAS. — *Injection d'électrons dans un faisceau d'ions : Phénomènes non-linéaires.* Note (*) de M. **Jean-Michel Dolique**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a vu dans une précédente Note [1] qu'il ne pouvait exister de régime permanent pour l'injection d'électrons dans un faisceau d'ions que si les densités de courants électronique et ionique étaient égales $n_e(z)\,v_e(z) = n_i v_i$. On traitait l'écart relatif à la neutralité $u(z) = n_e(z)/n_i - 1$ (et donc l'écart relatif à l'égalité des vitesses moyennes électronique et ionique) comme une perturbation ($u \ll 1$) : les équations étaient linéaires en u. Dans la présente Note on va étudier les régimes permanents d'injection dans lesquels l'écart relatif à la neutralité (ou à l'égalité des vitesses moyennes électronique et ionique) est quelconque.

Au niveau de l'injection ($z = 0$) on a $n_{e0} v_{e0} = n_i v_i$ [$n_{e0} = n_e(0)$; $v_{e0} = \langle w_e(0) \rangle$] soit $v_{e0}/v_i = n_i/n_{e0} = 1/(1 + u_0)$ est maintenant quelconque (u_0 non $\ll 1$), v_{e0}/v_0 aussi (v_{e0}/v_0 non $\simeq 1$).

Le système d'équations aux dérivées partielles (Fokker-Planck, Maxwell) envisagé en [1] conduit maintenant, pour un régime permanent, à l'équation différentielle du deuxième ordre, non linéaire, en u (Z), suivante [$Z = \omega_p z/v_i$, cote sans dimension; $\alpha = (1/v_i)(k\,T_e/m_e)^{1/2}$; $\varkappa$ terme de collisions; les notations sont celles des Notes [1] et [2]] :

$$(1+u)\,[\alpha^2(1+u)^2 - 1]\,\frac{d^2u}{dZ^2} + [3 - \alpha^2(1+u)^2]\left(\frac{du}{dZ}\right)^2 - 2\varkappa(1+u)^2\frac{du}{dZ} - u(1+u)^4 = 0,$$

avec les conditions aux limites :

$$u(0) = u_0, \qquad \left(\frac{du}{dZ}\right)_{Z=0} = \frac{2\varkappa u_0(1+u_0)^2}{\alpha^2(1+u_0)^2 - 1}$$

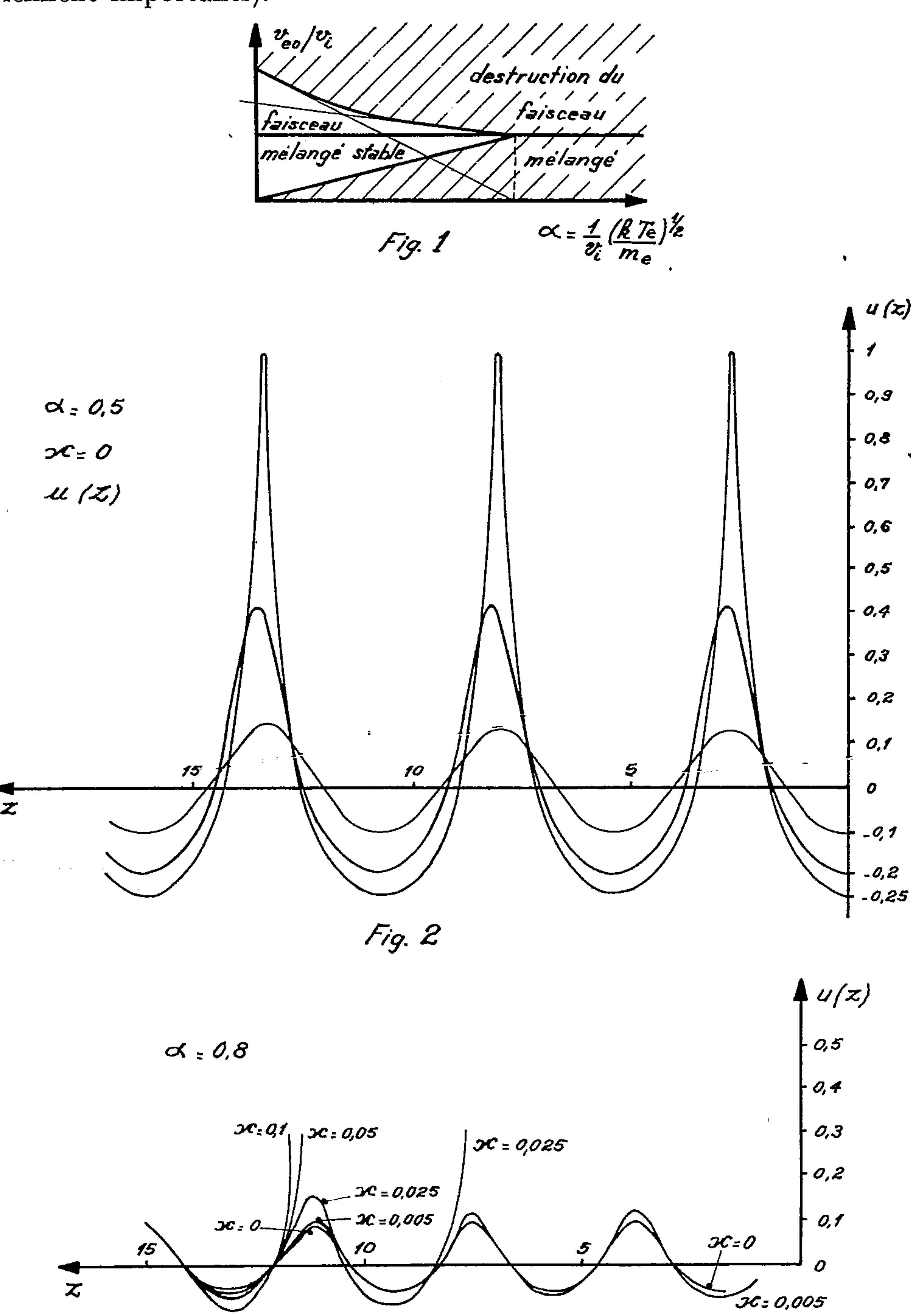
Cette équation a été étudiée pour une série de valeurs des paramètres u_0, α et $\varkappa$ sur calculateur analogique universel ANALAC A. 101. Les solutions dont données directement sous forme de courbes.

On n'a des solutions $u(Z)$ périodiques que si $\alpha < 1$, et

$$u_{0m} = -\frac{1-\alpha}{2} < u_0 < \frac{1}{\alpha} - 1 = u_{0M}.$$

La figure 1 montre les courbes $u(Z)$ pour $\varkappa = 0$ (collisions négligeables), $\alpha = 0{,}5$ et quelques valeurs de u_0. La période décroît légèrement avec u_0 pour α donné : $\Lambda_\alpha(u_0) = \Lambda_\alpha(0)\,f_\alpha(u_0)$, où $\Lambda_\alpha(0) = 2\pi\sqrt{1-\alpha^2}$ est la période de la théorie linéaire et $f_\alpha(u_0)$ une fonction qui décroît de 1 à environ 0,95 quand u_0 croît de 0 à u_{0M} (ou décroît de 0 à u_{0m}) quel que soit $\alpha < 0{,}98$. Lorsque $\alpha > 1$, ou, lorsque $\alpha < 1$, u_0 n'appartenant pas à l'intervalle (u_{0m}, u_{0M}), $u(Z)$ croît indéfiniment avec Z : le faisceau mélangé se détruit.

La figure 2 montre l'amortissement introduit par les collisions pour $\varkappa = 0{,}005$ et $0{,}05$ et $\alpha = 0$ et $0{,}8$ ($\varkappa = 0{,}005$ correspond à $T_e = 1000^\circ K$, $n_i = 10^{17}\ m^{-3}$). On voit que l'influence des collisions devient plus importante quand on se rapproche du point d'instabilité $\alpha = 1$ ou quand, à α constant, l'amplitude u_0 croît (c'est-à-dire quand les phénomènes non-linéaires deviennent importants).



Au lieu de considérer la densité électronique n_{e0} au niveau de l'injection on peut considérer la vitesse électronique moyenne d'injection $v_{e0} = v_i n_i / n_{e0}$. La condition $u_{0m} < u_0 < u_{0M}$ entraîne $\alpha < v_{e0}/v_i < 2/(1+\alpha)$; dans le plan $(\alpha, v_{e0}/v_i)$ il apparaît un domaine (*fig.* 3) délimité par deux segments de droites et un segment d'hyperbole. A l'intérieur de ce triangle curviligne

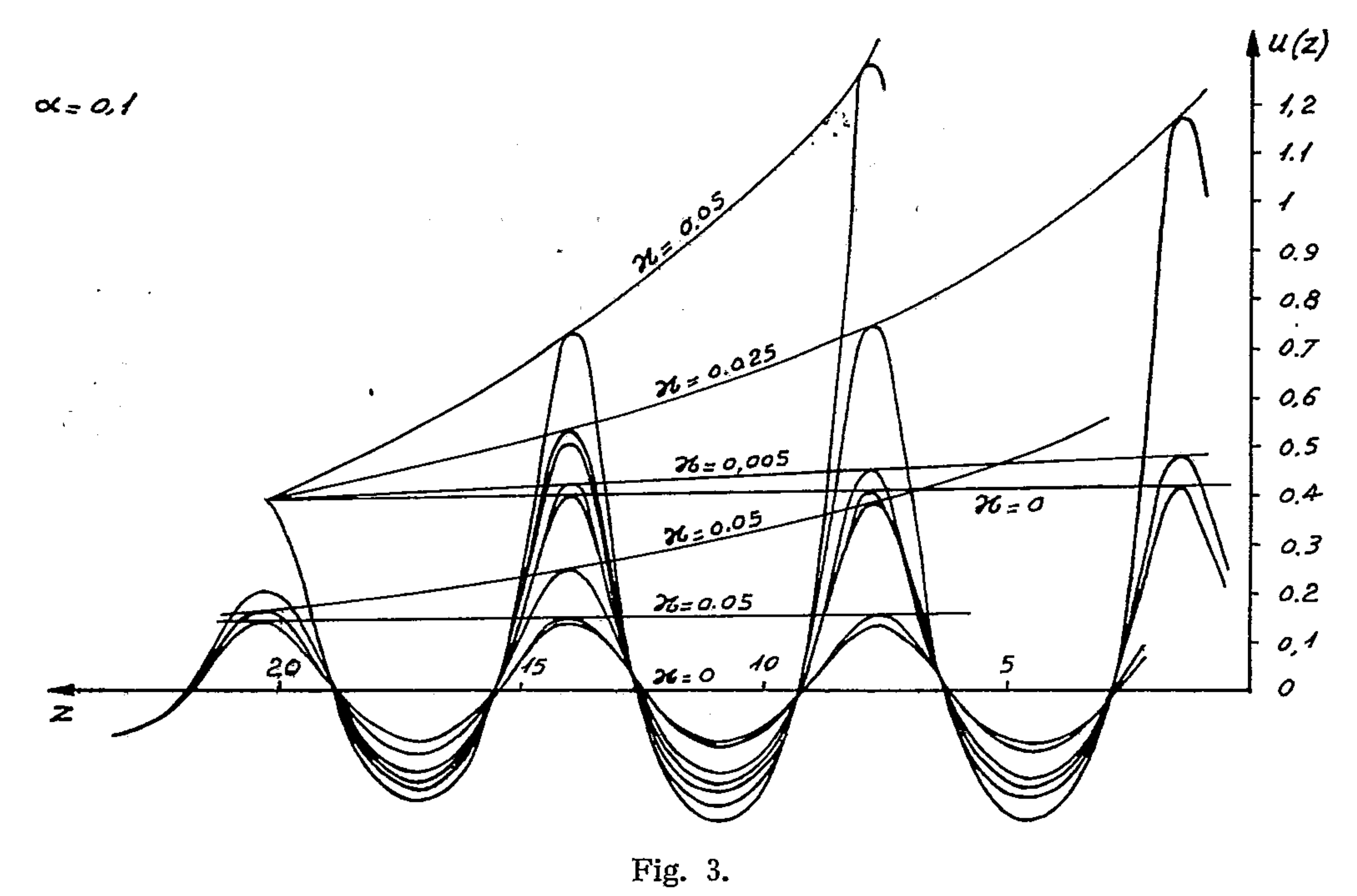


Fig. 3.

Nota. — La machine fonctionnait obligatoirement à $dZ/dt < 0$, ce qui explique le sens de l'axe des Z, et le fait que les courbes ont même ordonnée finale, et non même ordonnée initiale.

on a un faisceau mélangé stable en régime permanent, à l'extérieur, destruction du faisceau mélangé. La droite $v_{e0}/v_i = 1$ sur laquelle on a également $n_{e0}/n_i = 1$) correspond à la neutralisation idéale. (Pour $\alpha < 1$, cette neutralisation idéale est stable, pour $\alpha > 1$, elle est instable.) Dans le cas particulier $\alpha = 0$ (injection d'électrons monocinétiques) on retrouve la condition $0 < v_{e0}/v_i < 2$ [indiquée en ([3])].

(*) Séance du 31 juillet 1961.

([1]) J.-M. DOLIQUE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 818.
([2]) J.-M. DOLIQUE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1091.
([3]) RAMO-WOOLDRIGE STAFF, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 48, n° 4, 1960.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Théorie des ondes adiabatiques associées aux termes non diagonaux du tenseur de pression dans les plasmas.* Note de (*) MM. **Jean-Loup Delcroix, Jean-François Denisse, Daniel Quémada**, transmise par M. Francis Perrin.

La propagation des ondes planes monochromatiques dans un plasma homogène, plongé dans un champ magnétique, sans collisions, est étudiée à l'aide de la théorie hydrodynamique, les termes non diagonaux du tenseur de pression étant supposés non nuls et le système des équations macroscopiques étant fermé par la relation $\vec{\nabla}.\overset{\leftrightarrow}{Q} = 0$. Pour $B_T = 0$, les ondes longitudinales sont identiques à celles trouvées dans la théorie adiabatique à pression scalaire et les ondes transversales rapides n'en diffèrent que très peu. Dans le domaine des ondes lentes, il apparaît des ondes transversales nouvelles dont l'existence semble assez discutable. Enfin, au voisinage des résonances cyclotron, il apparaît des bandes, où la dispersion est anormale.

En perfectionnant les méthodes déjà utilisées par ailleurs ([1]), ([2]), on étudie la propagation des ondes planes monochromatiques en $e^{j(\omega t - kz)}$ dans un plasma homogène, plongé dans un champ magnétique uniforme $\vec{B}(0, B_T, B_L)$, en négligeant les collisions. Les équations hydrodynamiques utilisées sont celles de continuité, de transport de la quantité de mouvement et de transport de la pression cinétique, écrites pour chaque espèce de particule ([1]). Ce système est fermé par les conditions $\vec{\nabla}.\overset{\leftrightarrow}{Q}_e = \vec{\nabla}.\overset{\leftrightarrow}{Q}_i = 0$, qui expriment que le flux de « chaleur » est nul, et qui semble donc traduire une condition d'adiabaticité plus « exacte » que celle écrite en ([1]). De plus, on suppose qu'il existe des termes non diagonaux du tenseur de pression cinétique, différents de zéro, ce qui distingue cette théorie de la théorie adiabatique à pression scalaire, développée en ([1]).

La condition de compatibilité entre ce système et les équations de Maxwell s'écrit sous forme $\Delta = 0$, où Δ est un déterminant de rang 21 ([3]). Cette condition n'est autre que l'équation de dispersion des ondes.

1. Lorsque le champ magnétique est nul, l'équation $\Delta = 0$ se réduit à $\Delta_1^2 . \Delta_L = 0$, où

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} 1 - y & p & P \\ p & 1 - \dfrac{y}{\varepsilon_e} & 0 \\ P & 0 & 1 - \dfrac{y}{\varepsilon_i} \end{vmatrix}, \qquad \Delta_L = \begin{vmatrix} 1 & p & P \\ p & 1 - 3\dfrac{y}{\varepsilon_e} & 0 \\ P & 0 & 1 - 3\dfrac{y}{\varepsilon_i} \end{vmatrix}.$$

$\Delta_L = 0$ correspond aux ondes longitudinales, qui sont identiques à celles trouvées en ([1]), à condition de prendre $\gamma_e = \gamma_i = 3$.

$\Delta_1^2 = 0$ correspond aux ondes transversales à polarisation rectiligne suivant Ox ou Oy. L'allure de la courbe de dispersion $\Delta_1 = 0$ est donnée sur la figure 1.

La branche y_0 est relative à l'onde électromagnétique transverse classique, avec la fréquence critique classique $\omega = \omega_0$.

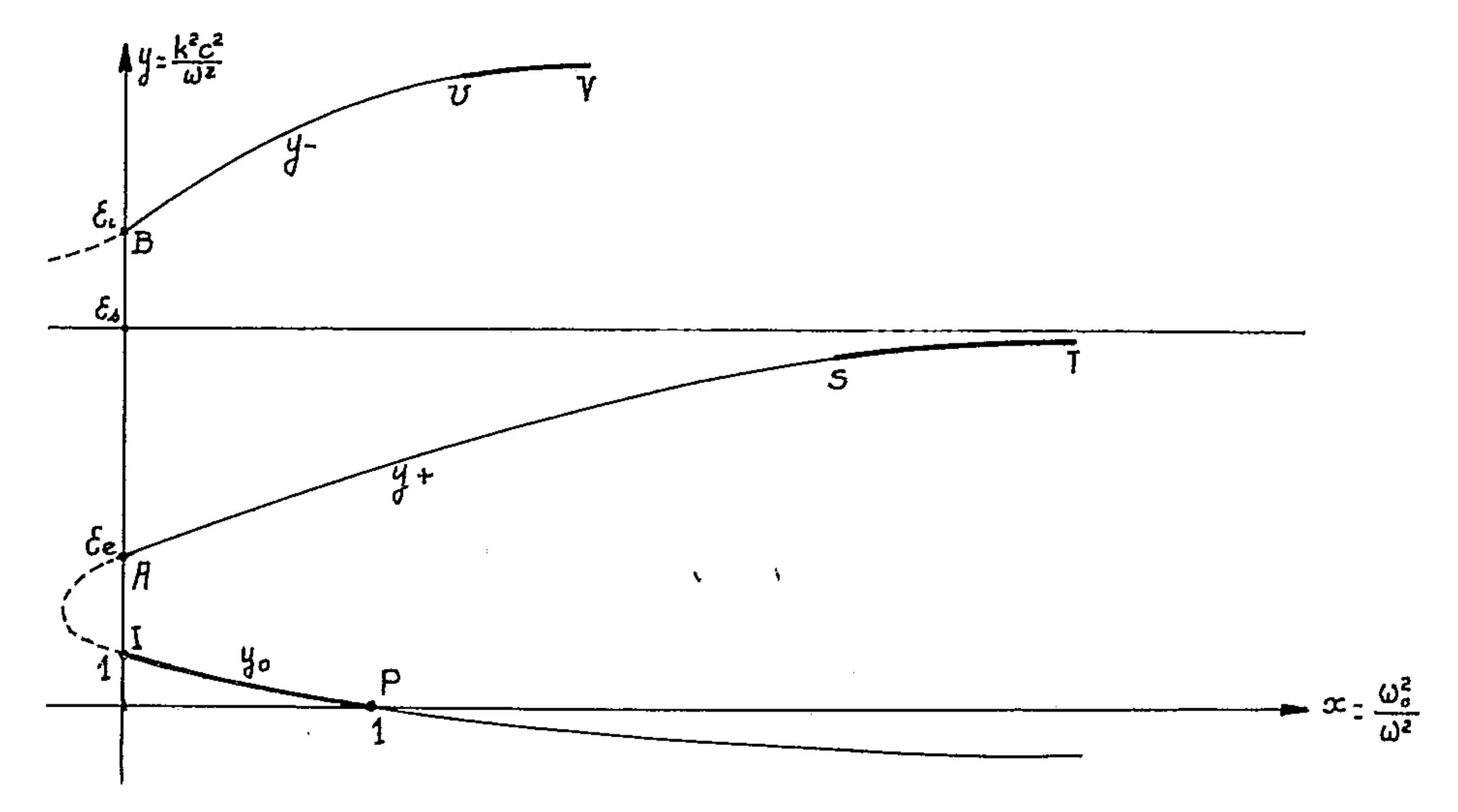


Fig. 1. — Courbe de dispersion des ondes tranversales à polarisation rectiligne ($B_0 = 0$).

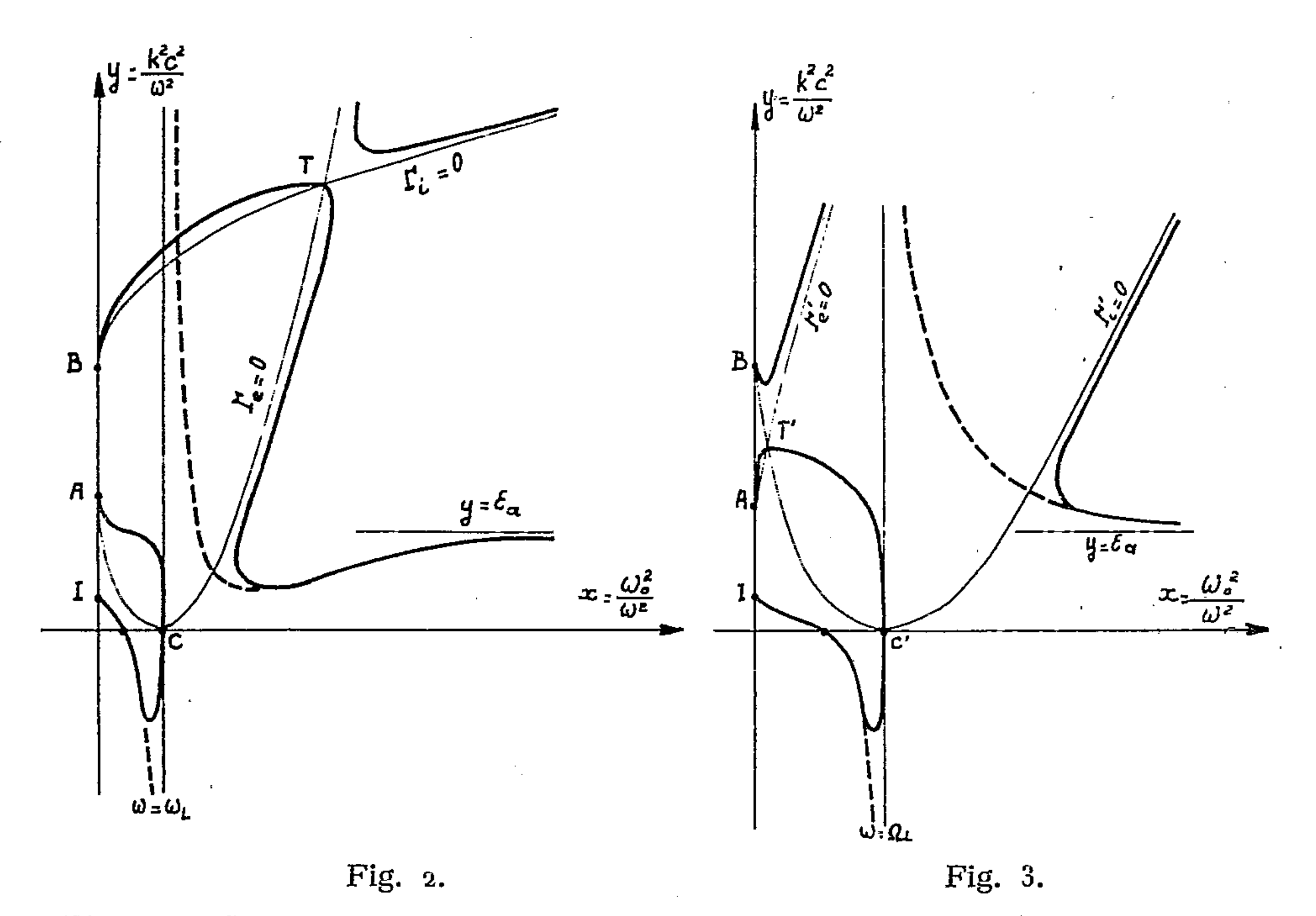


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Courbe de dispersion des ondes transversales extraordinaires ($B_T = 0$).
Fig. 3. — Courbe de dispersion des ondes transversales ordinaires ($B_T = 0$).

Les ondes correspondant aux branches y_+ et y_- sont des ondes lentes qui n'existent pas dans la théorie à pression scalaire.

L'onde y_+ est caractérisée par une branche non dispersive au voisinage de $y = \varepsilon_S$ mais qui diffère d'une onde sonore, étant transversale et se

propageant sans variation de densité. On peut l'appeler onde transversale acoustique.

La loi de dispersion de l'onde y_- est de la forme $k^2/\omega =$ Cte ce qui permettrait de définir une pseudo-particule.

Néanmoins, l'existence des ondes y_+ et y_- est mal établie : il n'est pas absolument certain que la théorie hydrodynamique soit applicable dans le cas des ondes lentes.

2. En propagation longitudinale ($B_T = 0$), l'équation de dispersion de ces ondes s'écrit $\Delta_e . \Delta_0 . \Delta_L = 0$. Les ondes longitudinales sont toujours les mêmes que celles obtenues lorsque $B = 0$. Les ondes transversales polarisées rectilignement suivant Ox et Oy, sont couplées par le champ $B_L \neq 0$. Il en résulte deux ondes transversales polarisées circulairement : des ondes extraordinaires et des ondes ordinaires dont les équations de dispersion sont respectivement :

$$\Delta_e = \begin{vmatrix} 1-y & p^2 & P^2 & 0 & 0 \\ 1 & 1-l & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1+L & 0 & 1 \\ 0 & \frac{y}{\varepsilon_e} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{y}{\varepsilon_i} & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0, \qquad \Delta_0 = \begin{vmatrix} 1-y & p^2 & P^2 & 0 & 0 \\ 1 & 1+l & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1-L & 0 & 1 \\ 0 & \frac{y}{\varepsilon_e} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{y}{\varepsilon_i} & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Les courbes de dispersion correspondantes sont représentées approximativement sur les figures 2 et 3.

Dans le domaine des ondes rapides les résultats concordent parfaitement avec ceux trouvés en (1), les différences fondamentales étant :

— les « pseudo-résonances », en C ($\omega = \omega_L$) et C′ ($\omega = \Omega_L$), où l'indice varie très vite, qui remplacent les vrais résonances (1) (on a représenté ces dernières en tirets sur les figures 2 et 3);

— il existe aux voisinages des points C et C′ des bandes de fréquence pour lesquelles k^2 est complexe. On montre que ces bandes correspondent à des ondes évanescentes (4).

Dans le domaine des ondes lentes les remarques faites au paragraphe 1 s'appliquent, et il n'est pas certain que les ondes trouvées existent réellement.

(*) Séance du 11 septembre 1961.

(1) J. F. DENISSE et J. L. DELCROIX, *Théorie des ondes dans les plasmas*, Dunod, 1961.

(2) Les notations employées ici sont identiques à celles utilisées dans la référence (1).

(3) J. L. DELCROIX, J. F. DENISSE et D. QUÉMADA, Communication, Conférence Salzbourg, septembre 1961.

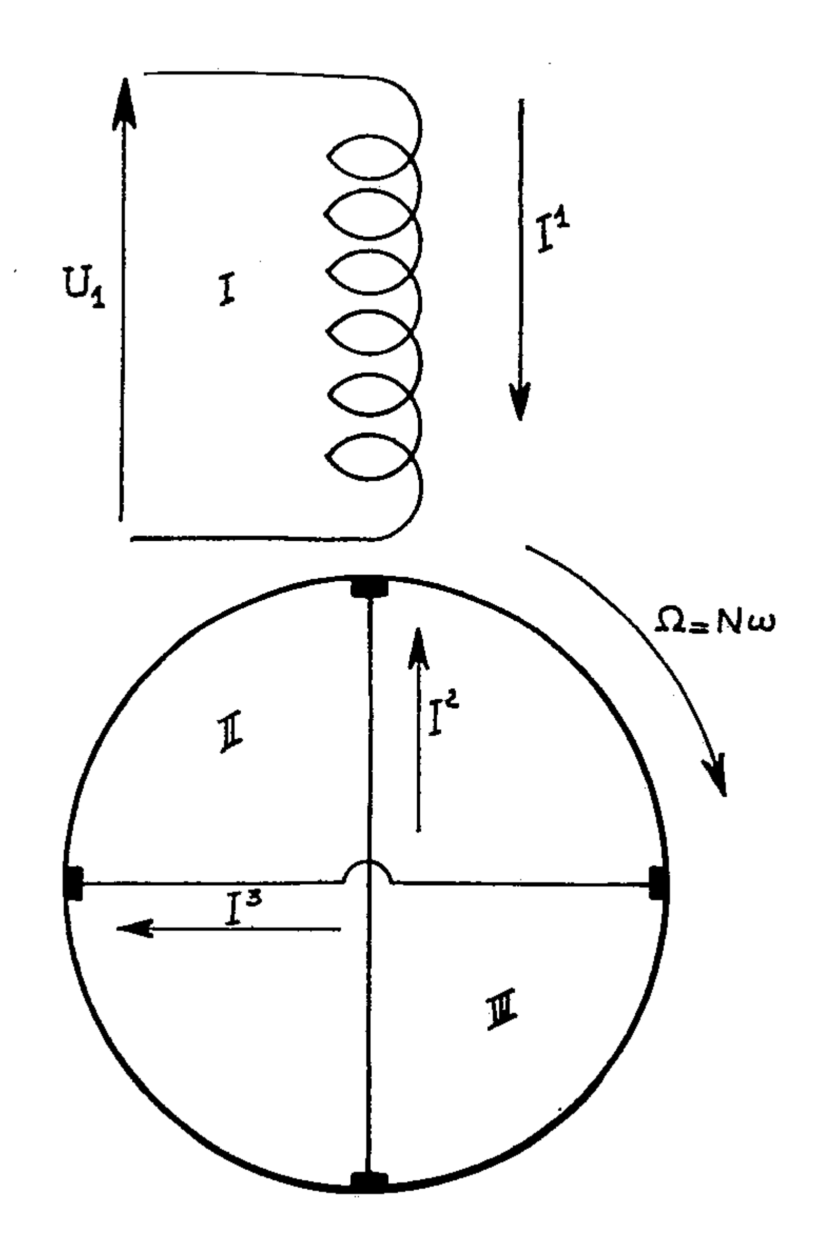
(4) J. L. DELCROIX, J. F. DENISSE, J. M. PIHAN et D. QUÉMADA, *Théorie des ondes transversales dans les plasmas*, Rapport LP 7, Laboratoire des Hautes Énergies, Orsay, 1961.

(*Laboratoire des Hautes Energies, Service de Physique des Plasmas*, B. P. n° 2, *Orsay, Seine-et-Oise*
et Observatoire de Meudon, Service de Radioastronomie, Meudon, Seine.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le tracé des diagrammes de courant dans la machine asynchrone monophasée.* Note (*) de M. **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

Après avoir déterminé les courants traversant les divers circuits de la machine asynchrone monophasée, l'auteur propose une méthode permettant le tracé des diagrammes de fonctionnement relatifs à cette machine.

Utilisant la théorie du champ transversal, considérons (*figure*) une machine asynchrone monophasée bipolaire dans laquelle le rotor est assimilé à une armature à collecteur munie de deux lignes de balais en court-circuit : la première suivant l'axe de l'enroulement statorique, la deuxième perpendiculairement à cet axe.



A partir des tenseurs résistances, inductance et couple, on aboutit au tenseur impédance qui s'écrit avec les notations : R_1 et $\mathcal{L}_1$, pour le stator, R_2 et $\mathcal{L}_2$ pour un enroulement du rotor, $\mathcal{M}$ mutuelle inductance entre les enroulements I et II et $\nu = \Omega/\omega$ rapport de la vitesse de rotation de la machine à la vitesse de synchronisme :

$$(1)\qquad Z_{ij} = \left\{ \begin{matrix} R_1 + j\mathcal{L}_1\omega & j\mathcal{M}\omega & 0 \\ j\mathcal{M}\omega & R_2 + j\mathcal{L}_2\omega & \mathcal{L}_2\omega\nu \\ -\mathcal{M}\omega\nu & -\mathcal{L}_2\omega\nu & R_2 + j\mathcal{L}_2\omega \end{matrix} \right. .$$

Le courant statorique s'écrit en posant $\xi = 1 - \rho^2$

$$(2)\quad I^1 = U_1 \frac{\dfrac{R_2}{\mathcal{L}_2^2\omega^2} + j\dfrac{R_2}{\mathcal{L}_2\omega} - \xi}{\dfrac{R_1 R_2^2}{\mathcal{L}_2^2\omega^2} - \dfrac{R_2}{\mathcal{L}_2\omega}[\mathcal{L}_1\omega + N_1\omega] + j\left[\mathcal{L}_1\omega\dfrac{R_2^2}{\mathcal{L}_2^2\omega^2} + 2\dfrac{R_1 R_2}{\mathcal{L}_2\omega}\right] - \xi[R_1 + jN_1\omega]},$$

N_1, inductance de fuites totales des enroulements I et II ramenée à l'enroulement I.

L'extrémité du vecteur I^1 décrit donc lorsque ρ varie un diagramme circulaire qui peut être déterminé par les trois points

$$(3)\qquad \xi = 0, \qquad \xi = 1 \qquad \text{et} \qquad \xi = \infty.$$

Un fonctionnement à secondaire ouvert permet de mesurer R_1 et $\mathcal{L}_1\omega$. Le coefficient $R_2/\mathcal{L}_2\omega$ est obtenu par la méthode courante, $N_1\omega$ par la méthode de résonance.

L'étalonnage du diagramme en ξ s'effectue suivant les procédés classiques.

Le diagramme du courant I^2 est aussi un diagramme circulaire qui se trace à partir de considérations analogues.

Le courant I^3 est déterminé par

$$(4)\qquad \left(\frac{\mathcal{L}_2}{\mathfrak{M}}\right) I^3 = \frac{U_1}{2} \cdot \frac{\dfrac{R_2}{\mathcal{L}_2\omega}}{R_1 + jN_1\omega}\left(\frac{1}{\rho + \rho_0} - \frac{1}{\rho - \rho_0}\right),$$

avec

$$(5)\qquad \rho_0^2 = \frac{\dfrac{R_1 R_2^2}{\mathcal{L}_2^2\omega^2} - \dfrac{R_2}{\mathcal{L}_2\omega}[\mathcal{L}_1\omega + N_1\omega] + j\left[\mathcal{L}_1\omega\dfrac{R_2^2}{\mathcal{L}_2^2\omega^2} - 2\dfrac{R_1 R_2}{\mathcal{L}_2\omega}\right]}{R_1 + jN_1\omega} - 1 = a + jb.$$

En posant

$$(6)\qquad \rho = \left|\frac{2(R_1 + jN_1\omega)}{\dfrac{R_2}{\mathcal{L}_2\omega}}\left(\frac{\mathcal{L}_2}{\mathfrak{M}}\right)\frac{I^3}{U_1}\right| \qquad \text{et} \qquad \rho^2 = R.$$

On aboutit à

$$(7)\qquad R = a_1 + b_1\cos\Theta,$$

a_1 et b_1 étant deux constantes qui peuvent être exprimées à partir des paramètres

$$R_1, \quad \frac{R_2}{\mathcal{L}_2\omega}, \quad \mathcal{L}_1\omega \quad \text{et} \quad N_1\omega;$$

Θ une variable obtenue à partir de

$$(8)\qquad \Theta = 2\,\text{arc tg}\,\frac{b}{\rho^2 - a} - \frac{\pi}{2} - 2\,\text{arc tg}\,\frac{a}{b}.$$

On reconnaît en (7) l'équation en coordonnées polaires du limaçon de Pascal qui peut être aisément tracé à partir du cercle $b_1 \cos \Theta$ et du scalaire a_1. On passera à l'aide de (6) au diagramme de $(\mathcal{L}_2/\mathcal{M})\,I^3$.

Le couple sur l'arbre de la machine est

$$\Gamma = \text{partie réelle de} - \frac{\mathcal{M}^2 \omega^2}{\mathcal{L}_2 \omega}\left(\frac{\mathcal{L}_2}{\mathcal{M}}\right)\frac{\bar{I}^3 I^1}{\omega}. \tag{9}$$

La courbe du couple se déduit donc des diagrammes précédents, puisque

$$\frac{\mathcal{M}^2 \omega^2}{\mathcal{L}_2 \omega} = \mathcal{L}_1 \omega - N_1 \omega \quad \text{est connu.}$$

(*) Séance du 7 août 1961.

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Méthode de mesure de l'inductance de fuite des machines tournantes.* Note de MM. **César Curie** et **Pham Van Vui**, transmise par M. Charles Camichel.

Les méthodes usuelles de mesures de l'inductance de fuite des machines tournantes sont compliquées et fastidieuses. D'ailleurs, elles introduisent des erreurs dues aux inductances supplémentaires des réseaux et des réducteurs. En plus, elles ne s'appliquent pas aux conditions normales de fonctionnement de ces éléments, mais généralement sous induction réduite; la méthode que les auteurs proposent permet la mesure directe des inductances de fuite, sous induction nominale au moyen d'un court-circuit cyclique, de courte durée.

Selon une Note précédente (1), concernant la mesure des inductances de fuite des transformateurs statiques, nous avons utilisé la relation

$$N = \frac{T(T \pm \sqrt{T^2 - 4\pi^2 R^2 C^2})}{8\pi^2 C} \simeq \frac{T^2}{4\pi^2 C},$$

inductance de fuite, obtenue à partir du cour nt oscillatoire amorti de court-circuit cyclique, des thyratrons, avec la condition, pour ces derniers, d'un fonctionnement en régime de conduction continue.

De même manière, nous appliquons aux machines tournantes, le schéma du dispositif qui est représenté sur la figure 1 : Les machines asynchrones sont assimilées à un transformateur, si nous bloquons le rotor : cette solution est préférable car l'induction est variable suivant la position des têtes de bobines. Nous pouvons explorer toutes ces inductions, en tournant le rotor et en mesurant les inductances successivement, suivant les différentes positions. La machine asynchrone étant alimentée sous tension nominale, nous éliminons ainsi le réducteur qui, utilisé dans la méthode du court-circuit, introduit une inductance supplémentaire.

Nous avons obtenu par notre méthode, pour un moteur asynchrone triphasé (A, *fig.* 2, *a* et *b*) :

$$P = 3\,\text{ch}, \qquad V = 220\,\text{V}, \qquad I = 8{,}15\,\text{A}, \qquad N = 32{,}5\,\text{mH}.$$

et par la méthode du court-circuit : N = 41 mH.

Cette différence de valeur est due à l'inductance de fuite du réducteur asynchrone qui est N = 6,04 mH mesurée par notre méthode. Elle constitue donc 18,2 % de la valeur mesurée.

D'ailleurs, les réseaux, par le fait même, introduisent leur propre inductance de fuite. Pour la mesurer, nous procédons comme s'il s'agissait d'un transformateur ordinaire de petite puissance. Pour un réseau de 150 kVA, nous avons trouvé N = 0,24 mH.

La mesure de l'inductance de fuite des alternateurs est plus délicate, car la plupart ne donnent pas une courbe de tension assez pure, nous devons, de ce fait, au préalable, distinguer le phénomène de la commutation de celui des harmoniques, pour la mesure de leurs périodes respectives.

Étant donné que les thyratrons admettent une grande variation de tension, nous pourrons examiner dans ces conditions de fonctionnement particulières, l'état de saturation des alternateurs et mesurer leurs inductances de fuite, α d'où leurs réactances à 50 Hz.

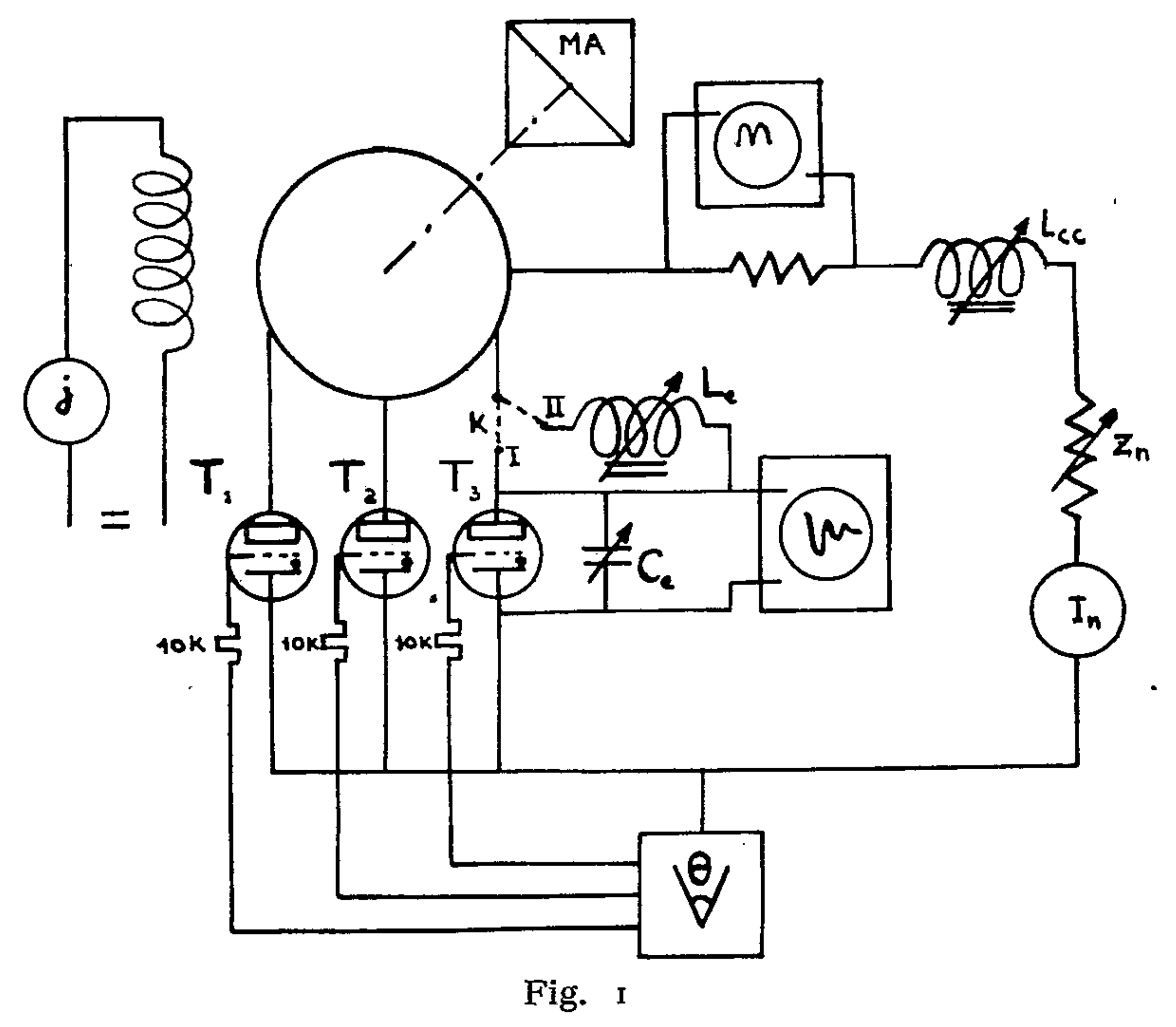
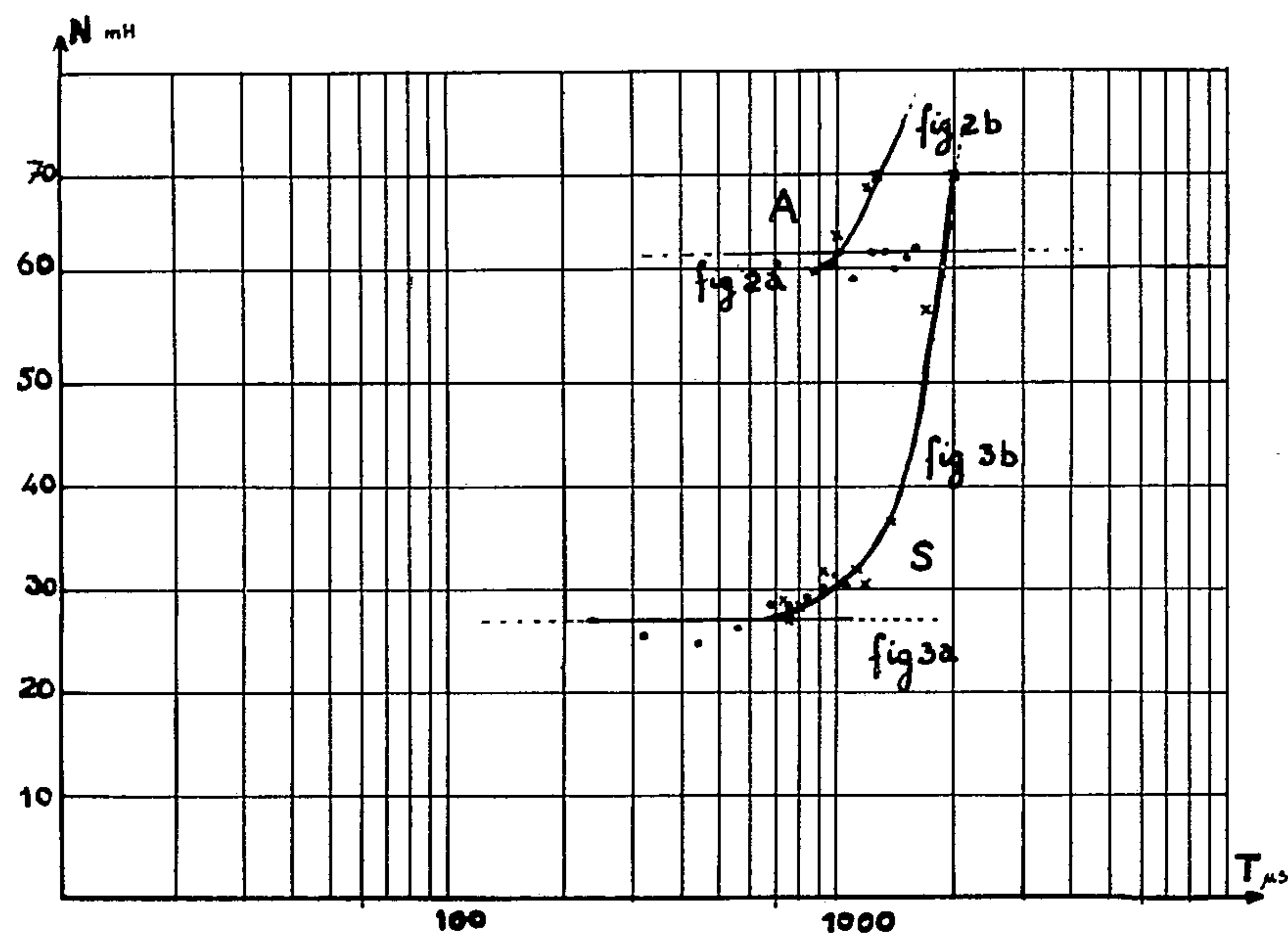


Fig. 1



Pour un alternateur de 5 kVA, nous avons trouvé par notre méthode, $N\omega = 4{,}1\ \Omega$ (S, *fig.* 3 *a* et *b*) :

par la méthode de résonance : $N\omega = 4{,}3\ \Omega$;

par la méthode de Potiers-Blondel : $N\omega = 3{,}8\ \Omega$.

La différence des valeurs $N\omega$ est due aux autres méthodes, parce qu'elles procèdent par extrapolation, ne plaçant pas l'alternateur dans les conditions de fonctionnement normales.

L'erreur totale de nos deux méthodes [*voir* (1)] est, dans le cas le plus défavorable, de 3 %. En effet, un générateur de fréquence donne une base de temps, avec une erreur de 1 %.

Pour T_2 nous avons donc $\Delta T = 2$ %.

La mesure de C_e et de L_e nous donne :

$$\Delta C_e = 0,1\,\%, \qquad \Delta L_e = 1\,\%\,;$$

d'où l'erreur totale de la première méthode est 2,1 % et l'erreur totale de la deuxième méthode, 3 %.

(1) C. Curie et Pham Van Vui, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 528.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la vibration de valence* ν(O—H) « *libre* » *des alcools primaires éthyléniques en absorption infrarouge.* Note (*) de MM. **Paul Arnaud** et **Yves Armand**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'influence de la structure des alcools primaires éthyléniques sur la forme, la position et l'intensité de la bande ν(O—H) libre est précisée. Les effets observés sont rattachés à l'isomérie rotationnelle, d'une part, et à l'interaction intramoléculaire entre le groupement fonctionnel et les électrons π, d'autre part.

Divers travaux ont mis en évidence l'existence d'une interaction intramoléculaire entre le groupement hydroxyle alcoolique et les électrons π situés dans son voisinage, mais si d'assez nombreux exemples ont été examinés en série aromatique ([1]), en série aliphatique un nombre très limité de cas a été envisagé ([2]). Les premières observations faites sur une série d'alcools primaires α, β et β, γ éthyléniques sont présentées ici.

Les préparations et les constantes physiques de ces alcools seront décrites par ailleurs; ils ont tous été distillés dans une colonne de 65 plateaux théoriques. Les spectres ont été obtenus avec un spectrophotomètre Beckman DK-1, sur des solutions 0,008 M dans du tétrachlorure de carbone soigneusement séché, dans des cuves de 2 cm [les bandes d'association intermoléculaire n'apparaissent pas pour des concentrations inférieures à 0,015 M ([3])].

La résolution de la bande ν(O—H) « brute » en ses composantes a été effectuée graphiquement, sur un tracé linéaire en nombre d'ondes, en attribuant aux bandes « simples » un profil symétrique; les intensités d'absorption A (dont nous ne considérerons que des rapports) sont déterminées soit par planimétrie directe, soit par la formule de Ramsay ([4]), les deux méthodes concordant. Aucune correction n'a été faite pour la résolution, la largeur de bande spectrale (5 cm^{-1}) étant toujours inférieure à $\Delta\nu^{a}_{\frac{1}{2}}/5$. La précision de la décomposition graphique des bandes est estimée (sauf cas particulier signalé plus loin) à 5 % environ. L'étalonnage en fréquences a été fait sur les bandes du phénol ([5]).

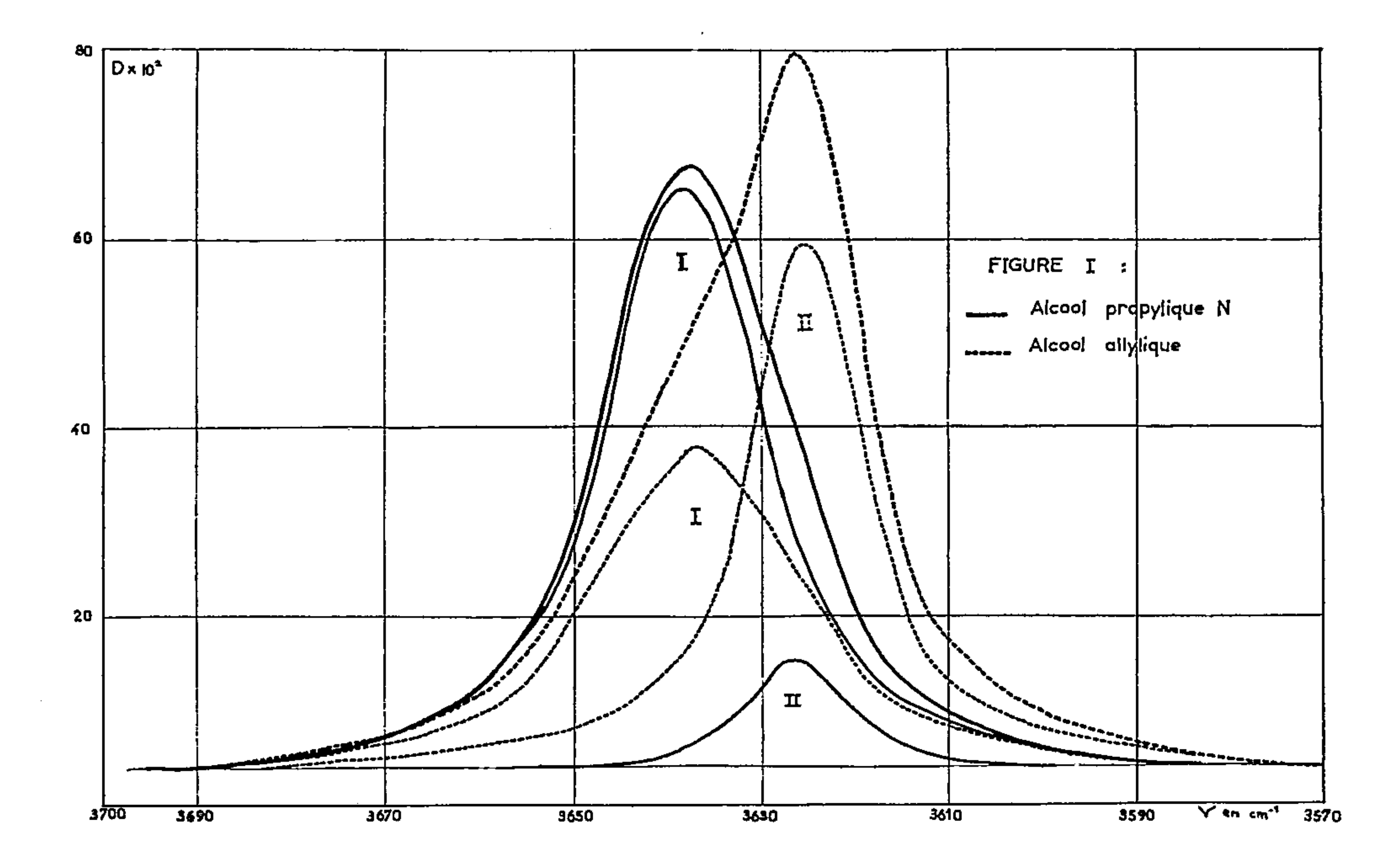
Les *alcools primaires saturés* (à l'exception de MeOH) présentent une bande ν(O—H) dissymétrique, avec un épaulement du côté des basses fréquences, (*fig.* 1) qui peut être résolue en deux bandes I et II, situées respectivement à 3 638 $\pm$ 1,5 cm^{-1} et 3 625 $\pm$ 1 cm^{-1}, dont le rapport des intensités, A_I/A_{II}, est variable avec la structure, mais toujours supérieur à 2 (pouvant atteindre 6); selon une interprétation déjà ancienne, ces deux bandes sont attribuées à une isomérie de rotation de l'hydroxyle autour de la liaison C—O ([6]), ([7]).

Les *alcools primaires* α, β-*éthyléniques* présentent encore ces deux bandes, sensiblement aux mêmes fréquences : I à 3 637 $\pm$ 1 cm^{-1}, II à 3 625 $\pm$ 2 cm^{-1}. La position de ces deux bandes est toujours pratiquement indépendante de la structure, mais leur intensité ne l'est pas. Le rapport A_I/A_{II} est toujours

inférieur à 1, de sorte que la bande « brute » présente un épaulement du côté des fréquences élevées (*fig.* 1), et la substitution des atomes d'hydrogène de l'alcool allylique par des radicaux alkyles augmente encore la proportion de la forme II. Plus précisément :

— une substitution en β produit un effet plus marqué qu'une substitution en α (comparer B et C);

— une double substitution en β augmente encore cet effet (E et F). Ces observations pourraient s'expliquer par le caractère donneur d'électrons plus ou moins marqué des substituants, et tendraient à prouver que l'interaction avec le groupe —OH, stabilise l'un des isomères de rotation (II) par rapport à l'autre, et intéresse principalement l'environnement électronique du carbone situé en β.



Par contre, une double substitution en α et β (D) produit un effet moins marqué qu'une substitution simple en α ou en β, et il s'agit vraisemblablement d'un effet stérique.

Alcools α, β-éthyléniques.

	ν (cm⁻¹) Bande I.	Bande II.	$\frac{A_{II}}{A_I}$.
A. Alcool allylique....................	3 637	3 625	0,91
B. Butène-2 ol-1......................	3 637	3 626	0,39
C. Méthyl-2 propénol................	3 636	3 622	0,55
D. Méthyl-2 hexène-2 ol-1............	3 637	3 624	0,71
E. Méthyl-3 butène-2 ol-1............	3 636	3 625	0,13
F. Méthyl-3 pentène-2 ol-1...........	3 638	3 627	0,09

Alcools β, γ-éthyléniques.

	ν (cm⁻¹)				
	Bande I.	Bande II.	Bande IV.	$\frac{A_I}{A_{II}}$.	$\frac{A_I+A_{II}}{A_{IV}}$.
G. Butène-3 ol-1	3 640	3 629	3 605	16,7	1,44
H. Méthyl-3 butène-3 ol-1	3 635	3 622	3 590	3,5	1,07
I. Diméthyl-2.3 pentène-3 ol-1	3 639	3 626	3 583	3,1	0,44
J. Méthyl-4 hexène-3 ol-1	3 636	3 623	3 597	14,8	1,40

Les *alcools primaires β, γ-éthyléniques* présentent encore les bandes I et II toujours sensiblement à la même position indépendante de la structure (3 635-3 640 et 3 622-3 629 cm⁻¹), mais la bande II est de nouveau ici toujours moins intense que la bande I. Ils possèdent en outre une nouvelle bande (IV), à une fréquence nettement plus basse.

Le rapport A_I/A_{II} diminue fortement à la suite d'une substitution sur le carbone β, mais une substitution sur le carbone γ n'a pratiquement aucun effet (*voir* tableau) (la séparation graphique des bandes I et II est difficile et la précision n'est pas supérieure à 20 %, mais les variations observées sont très supérieures aux erreurs expérimentales).

La bande IV, dont la présence fournit un moyen facile de différencier un alcool β, γ-éthylénique de son isomère α, β, peut être rapprochée de la bande observée par Oki et Iwamura pour des aryl-2 éthanols [8]. Au contraire des bandes I et II, sa position varie avec la structure de l'alcool et elle apparaît à une fréquence d'autant plus basse que la chaîne est plus substituée, et substituée plus près du groupement fonctionnel. Son intensité relative (par rapport à l'ensemble des bandes I et II) est également variable : l'introduction de radicaux en position γ est pratiquement sans effet, mais les ramifications en position β l'augmentent nettement.

Qu'il s'agisse de l'intensité de la bande II, attribuée à une isomérie de rotation, ou de celle de la bande IV, qui traduit chez les alcools β, γ-éthyléniques une interaction OH-électrons π d'un type particulier, l'environnement du carbone situé en β est toujours le facteur principal; celui du carbone α intervient en second rang, et celui du carbone γ est sans effet (sauf sur la position de la bande IV).

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 1959, p. 950, 955 et 1135.
(2) M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 1959, p. 567.
(3) T. D. Flynn, R. L. Werner et B. M. Graham, *Austr. J. Chem.*, 12, 1959, p. 575.
(4) P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1048.
(5) Fox et Martin, *Proc. Roy. Soc.*, 162, 1937, p. 419.
(6) Badger et Bauer, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 711.
(7) M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 1959, p. 950.
(8) M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 1959, p. 1135.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
rue François-Raoult, Faculté des Sciences, Grenoble.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Bandes d'absorption infrarouges dues à l'ion* SO_4^{--} *dans* $NiSO_4.7\,H_2O$, $FeSO_4.7\,H_2O$, $CoSO_4.7\,H_2O$ *et* $MgSO_4.7\,H_2O$. Note de M. **Itaru Gamo**, transmise par M. Auguste Rousset.

Mesure et interprétation des spectres d'absorption infrarouge de l'ion SO_4^{--} dans les quatre cristaux.

On a mesuré entre 2,5 et 15 μ les spectres des quatre cristaux en employant un spectrophotomètre Infracord de Perkin-Elmer à un prisme de NaCl. La technique de la pastille de KBr a été utilisée.

Entre 950 et 1200 cm^{-1} on a observé des bandes caractéristiques des vibrations de valence S-O dans l'ion SO_4^{--}. Voici les fréquences observées (en cm^{-1}), avec leurs attributions dans le cas du sel de nickel.

TABLEAU I.

$NiSO_4.7H_2O$.	$FeSO_4.7H_2O$.	$CoSO_4.7H_2O$.	$MgSO_4.7H_2O$.	Attribution.
1 140 F	1 140 F	1 140 F	1 145 F	$\nu(S\text{-}O_{IV})$ (X-Y)
1 100 F } doublet	1 110 F } doublet	1 100 F } doublet	1 110 F } doublet	$\nu(S\text{-}O_{I})$ (Y-Z)
1 090 F }	1 080 F }	1 090 F }	1 090 F }	$\nu(S\text{-}O_{II})$ (Y-Z)
982 f fine	991 f	984 f fine	984 f	$\nu(S\text{-}O_{III})$ (Y-Z)

L'analyse par rayons X [1] montre que trois atomes d'oxygène de l'ion SO_4^{--} dans $NiSO_4.7\,H_2O$ sont liés chacun à 3 mol d'eau différentes, qui sont coordonnées aux atomes de nickel. La nature de la liaison est peut-être celle d'hydrogène. Le quatrième est relativement libre. SO_4^{--} forme un tétraèdre complètement irrégulier. Voici les distances interatomiques et les angles de valence calculés à partir des données des rayons X.

TABLEAU II.

$S\text{-}O_I$	1,50 A	$O_I\text{-}(H_2O)_I$	2,86 A	$O_I\text{-}\hat{S}\text{-}O_{II}$	108°20′
$S\text{-}O_{II}$	1,57	$O_{II}\text{-}(H_2O)_{II}$	2,58	$O_I\text{-}\hat{S}\text{-}O_{III}$	110 50
$S\text{-}O_{III}$	1,60	$O_{III}\text{-}(H_2O)_{III}$	4,80	$O_I\text{-}\hat{S}\text{-}O_{IV}$	112 40
$S\text{-}O_{IV}$	1,42			$O_{II}\text{-}\hat{S}\text{-}O_{III}$	105 20
				$O_{II}\text{-}\hat{S}\text{-}O_{IV}$	117 30
				$O_{III}\text{-}\hat{S}\text{-}O_{IV}$	107 00

Ces valeurs calculées suggèrent les attributions suivantes pour $NiSO_4.7\,H_2O$. La bande à 1 140 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de valence $S\text{-}O_{IV}$, puisqu'en général la fréquence s'élève avec l'abaissement de la longueur de liaison. Cette règle conduit aussi aux attributions dans le tableau I pour les trois autres fréquences observées.

L'ensemble des spectres peut être bien expliqué si l'on suppose que la forme de l'ion SO_4^{--} dans ce cristal est due à une distorsion de la forme XYZ_3 (symétrie C_{3v}) sous l'influence des liaisons d'hydrogène sur chaque atome Z. De ce point de vue, la fréquence 982 cm^{-1} la plus basse est due à la vibration symétrique de valence Y-Z et les bandes en doublet à 1 100 et 1 090 cm^{-1} tirent leurs origines d'un dédoublement de la vibration doublement dégénérée de valence Y-Z. La fréquence 1 140 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence X-Y.

Les spectres des trois autres cristaux montrent une très grande ressemblance avec celui de $NiSO_4.7\,H_2O$, comme l'indique le tableau I. Cela suggère que les formes et les structures électroniques des ions SO_4^{--} dans les quatre cristaux sont presque identiques les unes aux autres, bien que les paramètres de la maille fondamentale, déterminés au moyen des rayons X, varient notablement du groupe $NiSO_4.7\,H_2O$, $MgSO_4.7\,H_2O$ au groupe $FeSO_4.7\,H_2O$, $CoSO_4.7\,H_2O$ (2).

Les déterminations des positions des atomes dans la maille fondamentale des trois cristaux sont désirables pour une étude plus détaillée.

(1) C. A. Beevers et C. M. Schwartz, *Z. Krist.*, A 91, 1935, p. 157.
(2) Wyckoff, *Crystal Structure*, New-York, 2, 1948, chap. X.

(Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Waseda, Tokio, Japon.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Application de la méthode du centre de gravité à la détermination de la diffusion multiple de traces de protons d'énergie* 27 GeV, *produits dans une émulsion nucléaire par le synchrotron du C. E. R. N.* Note (*) de M[lles] **Brigitte Dépaux**, **Jeanne-Marie Habaru** et M. **Tsai-Chü**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La diffusion parasite déterminée au moyen de la méthode du centre de gravité croît selon la puissance 1,02 ± 0,03 de la longueur de cellule. L'énergie moyenne des protons ainsi mesurée est de 26,3 ± 1,7 GeV.

1. La différence seconde D (S) des flèches mesurées sur des traces de grande énergie, par la méthode de la flèche (méthode ordinaire), est liée à la diffusion coulombienne de la particule ($KS^{3/2}$), au bruit de fond de mesure (e_1) et à la diffusion parasite de l'émulsion (e_2) par la relation

$$\overline{D(S)^2} = K^2S^3 + e_1^2 + e_2^2. \qquad (1)$$

Dans la méthode du centre de gravité, on a (¹)

$$\overline{D(S)^2} = ck^2S^3 + \frac{e_1^2}{m} + e_2^2, \qquad (2)$$

S est la longueur d'une cellule fondamentale composée de m sous-cellules de longueur $s = S/m$. Les termes représentant la diffusion coulombienne et le bruit de fond diffèrent des termes correspondants dans la méthode ordinaire. Le premier est multiplié par le coefficient $c = 33/40 + 1/8\,m^2 + 1/20\,m^4$ et le second est divisé par m. La constante k correspond à une cellule de longueur s. Pour $m = 1$, les deux relations sont identiques.

Lorsque la longueur de cellule S varie, les différents termes de la relation (2) jouent successivement un rôle prépondérant. Pour des cellules inférieures à 100 μ, la différence seconde ne contient que le bruit de fond; pour des cellules supérieures à 8 000 μ, le terme de diffusion coulombienne est le plus important; pour des cellules intermédiaires, la diffusion parasite domine.

2. Un paquet de 50 émulsions Ilford G_5 de 10 × 20 cm² de surface et de 600 μ d'épaisseur a été exposé au faisceau de protons de 27 GeV du C. E. R. N. Les traces de 13 protons ont été mesurées sur une longueur totale de 70 cm au moyen d'un microscope Koristka R 4 en cellules constantes de 100 μ. Ces traces, situées dans la même région de la plaque, ont été mesurées à partir de 1 cm de l'entrée du faisceau. Les différences secondes dues à la diffusion multiple et au bruit de fond ont une distribution gaussienne jusqu'à environ quatre fois leur valeur moyenne. Il est intéressant d'étudier la distribution des différences secondes contenant une proportion appréciable de diffusion parasite. Pour les cellules de 2 000 μ, la valeur moyenne de la diffusion parasite est supérieure aux 8/10ᵉ de la différence seconde mesurée.

Soit N(D) le nombre de différences secondes comprises entre D et D + ΔD. Pour une distribution gaussienne, on a

$$(3) \qquad \mathrm{Log}_{10}\,\mathrm{N}(\mathrm{D}) = \mathrm{Log}_{10}\,\mathrm{N}(\mathrm{o}) - \frac{\mathrm{D}^2}{2{,}303\,\pi\,\overline{\mathrm{D}}^2}.$$

Pour $m = 1$ et $m = 20$, $\overline{\mathrm{D}}$ (2 000 μ) est respectivement égale à 0,379 ± 0,019 et 0,354 ± 0,018 division; une division vaut 0,7786 μ.

Les points obtenus en portant Log_{10} N (D) en fonction de D^2 s'écartent d'une droite même pour des valeurs de D inférieures à 2 $\overline{\mathrm{D}}$. Les pentes des droites de la figure 1 donnent des valeurs de $\overline{\mathrm{D}}$ correspondant aux valeurs de la diffusion parasite. L'écart standard des valeurs de D est égal à 0,8 $\mathrm{D}/\sqrt{n}$, n étant le nombre de valeurs D indépendantes.

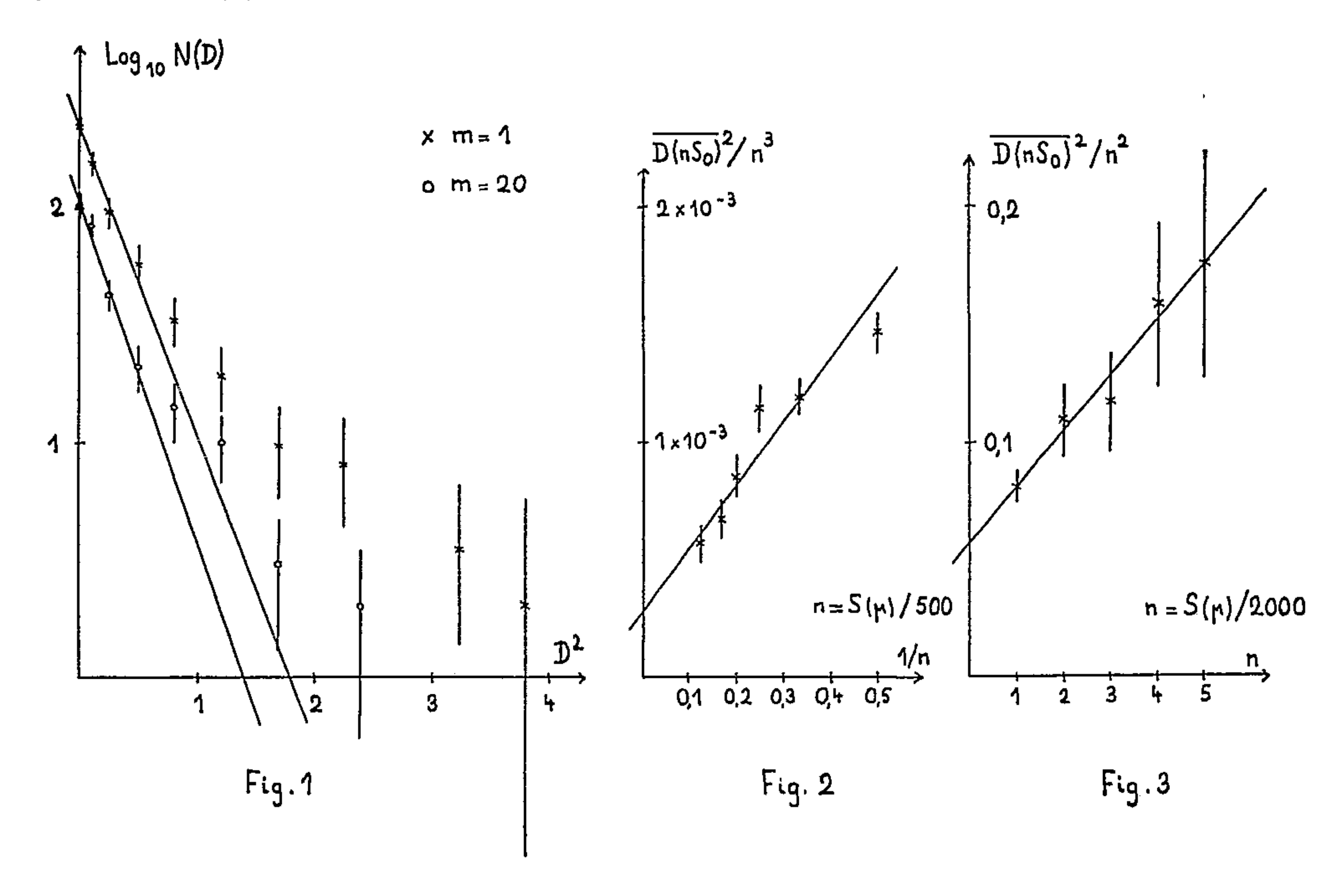


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

3. En supposant que les protons étudiés ont une énergie moyenne de 27 GeV, on peut d'abord estimer le bruit de fond (²), calculer ensuite la diffusion parasite à partir des différences secondes corrigées des effets de la distorsion (³). La diffusion parasite dans la région située entre 1 et 3 cm du bord de l'émulsion est deux fois plus grande qu'elle ne l'est au milieu de la plaque. Les valeurs moyennes des diffusions parasites mesurées par la méthode ordinaire et la méthode du centre de gravité pour des petites et des grandes cellules sont données dans le tableau I.

La diffusion parasite peut s'exprimer, en fonction de la longueur de cellule, par la relation $e_2 = a\mathrm{S}^x$. Pour la méthode ordinaire, x a une valeur de 0,910 ± 0,016 pour les petites cellules et une valeur de 1,202 ± 0,023 pour les grandes cellules. Pour la méthode du centre de gravité, x a respectivement pour valeur 1,004 ± 0,045 et 1,028 ± 0,037.

TABLEAU I.

a. Diffusion parasite pour les petites cellules.

Cellule S(μ)............	500.	1000.	1500.	2000.	2500.
M. Ord. $e_2(\mu)$.......	0,065	0,111	0,181	0,250	0,313
M. C. G. $e_2(\mu)$....... ($s = 100\mu$)	0,054	0,095	0,161	0,236	0,279

b. Diffusion parasite pour les grandes cellules.

Cellule S(μ)............	2000.	4000.	6000.	8000.	10 000.
M. Ord. $e_2(\mu)$.......	0,250	0,600	0,93	1,14	1,56
M. C. G. $e_2(\mu)$....... ($s = 500\mu$)	0,244	0,519	0,70	1,10	1,32

4. On essaie d'évaluer, au moyen de la méthode du centre de gravité, la diffusion multiple en présence d'une proportion appréciable de diffusion parasite. On calcule le bruit de fond en utilisant des cellules de 100 μ : il est de 0,067 ± 0,002 μ.

$\overline{D(nS_0)}$ désignant la moyenne des différences secondes obtenue après élimination du bruit de fond, pour une cellule de longueur nS_0, on a

$$\overline{D(nS_0)^2} = ck^2(nS_0)^3 + a(nS_0)^2. \tag{4}$$

Pour les petites cellules (1 000, 1 500, 2 000, 2 500, 3 000 et 4 000 μ), la diffusion parasite est prépondérante. La relation (4) peut s'écrire

$$\frac{\overline{D(nS_0)^2}}{n^3} = ck^2S_0^3 + \frac{aS_0^2}{n} \qquad (S_0 = 500\,\mu).$$

La courbe obtenue en portant $\overline{D(nS_0)^2}/n^3$ en fonction de $1/n$ (*fig.* 2) est une droite : sa pente donne la valeur de la diffusion parasite, soit 0,0523 ± 0,0016 μ pour une cellule de 500 μ et son ordonnée à l'origine la valeur de la diffusion coulombienne, soit 0,0163 ± 0,0019 μ pour une cellule de 500 μ. L'énergie des protons est alors de 27,4 ± 3,2 GeV.

Pour les grandes cellules, on a

$$\frac{\overline{D(nS_0)^2}}{n^2} = ck^2nS_0^3 + aS_0^2 \qquad (S_0 = 2\,000\,\mu).$$

La courbe obtenue en portant $\overline{D(nS_0)^2}/n^2$ en fonction de n (*fig.* 3) est une droite : son ordonnée à l'origine donne une diffusion parasite de 0,238 ± 0,006 μ et sa pente une diffusion multiple de 0,154 ± 0,008 μ pour une cellule de 2 000 μ. L'énergie des protons est alors de 25,2 ± 1,3 GeV.

On en déduit l'énergie moyenne des protons, soit 26,3 ± 1,7 GeV.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) B. DÉPAUX et TSAI-CHÜ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2187.

(2) B. DÉPAUX et TSAI-CHÜ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 404.

(3) TSAI-CHÜ et C. SIMONIN-HAUDECŒUR, *Il Nuovo Cimento*, 20, 1961, p. 1102.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Désintégrations non mésoniques de deux hyperfragments.* Note de MM. **Germain Baumann**, **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

Deux nouveaux modes de désintégrations non mésoniques d'hyperfragments ${}^{8}_{\Lambda}Be$ et ${}^{11}_{\Lambda}B$ créés par des protons de 24,8 GeV/C (C.E.R.N.) dans l'émulsion ionographique, sont décrits.

Dans l'étude générale des interactions d'un faisceau de protons d'énergie $E \sim 24{,}8$ GeV/C (1) avec les noyaux de l'émulsion ionographique, nous avons dépouillé environ 6 cm³ d'émulsion.

Sur 70 000 étoiles observées, nous avons retenu six événements comme étant des hyperfragments probables. Deux d'entre eux ont pu être identifiés comme des hyperfragments ${}^{8}_{\Lambda}Be$ et ${}^{11}_{\Lambda}B$ dont nous avons mis en évidence des méthodes de désintégration jusqu'ici non observées à notre connaissance.

$${}^{11}_{\Lambda}B \to {}^{3}He + {}^{3}H + {}^{3}H + {}^{1}H + n,$$

$$E_L = 4{,}7 \pm 5{,}8 \text{ Mev}$$

$$Q = 139{,}7 \pm 5{,}4 \text{ Mev}$$

Nous avons identifié les traces assez longues des particules légères ${}^{1}_{1}H$, ${}^{3}_{1}H$ par la méthode du comptage des vides et celle de la distribution des longueurs des vides. Les autres particules ont été identifiées comme d'habitude au moyen de :

— la dynamique des réactions;

— le calcul du bilan et de l'énergie de liaison (Q, E_L).

Nous avons trouvé les décompositions suivantes :

(A) $${}^{8}_{\Lambda}Be \to {}^{3}_{2}He + {}^{3}_{1}H + {}^{1}_{1}H + {}^{1}_{0}n,$$

avec

$$Q = 153,9 \pm 5,2 \text{ MeV}, \qquad E_L = 5,1 \pm 5,6 \text{ MeV},$$

un angle d'émission par rapport au proton incident de 144°, et une longueur de l'hyperfragment $\sim 33\ \mu$;

(B) $$^{11}_{\Lambda}B \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{3}_{1}H + {}^{3}_{1}H + {}^{1}_{1}H + {}^{1}_{0}n,$$

avec

$$Q = 139,7 \pm 5,4 \text{ MeV}, \qquad E_L = 4,7 \pm 5,8 \text{ MeV},$$

un angle d'émission par rapport au proton incident de 62°, et une longueur de l'hyperfragment $\sim 37,4\ \mu$.

Dans les deux cas, nous avons affaire à une décomposition non mésonique, ce qui confirme les données de la littérature pour les hyperfragments de charge 4 et 5, tandis que pour les hyperfragments plus légers, on observe surtout des désintégrations mésoniques.

(1) Exposition d'un empilement au C.E.R.N. à Genève grâce à la coopération des Docteurs Combe et Lock.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des raies de résonance magnétique nucléaire des groupements* CH_3 *ou* C_2H_5 *substituant divers carbures aromatiques.* Note (*) de M. **René Freymann**, Mlle **Maya Dvolaitzky** et M. **Jean Jacques**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les raies de résonance magnétique nucléaire, propres aux substituants CH_3 ou C_2H_5, ont été étudiées dans les séries benzénique, tétralinique, phénanthrénique et chrysénique. Le déplacement chimique de ces raies peut permettre de préciser la position de ces substituants sur les noyaux aromatiques.

Une étude par Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) des carbures aromatiques portant des substituants méthyle ou éthyle peut avoir pour objet soit les raies caractéristiques des cycles [1], soit les raies caractéristiques des substituants eux-mêmes. C'est à cette seconde possibilité que nous nous intéresserons dans la présente Note.

Les substances examinées appartiennent aux séries benzénique, tétralinique, phénanthrénique et chrysénique. Les mesures ont toutes été effectuées sur appareil Trub Taüber (25 MHz, bandes latérales, repère interne cyclohexane avec $\delta_{TMS} = 0$) sauf celle concernant le diméthyl-1.2 chrysène (appareil Varian 60 MHz, par M. Melera, Zürich).

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le Tableau. Il convient d'insister sur le fait que les carbures liquides (I à XII) ont été étudiés en solution 20 % CCl_4 et que, dans les autres cas (XIV à XX), le solvant est indiqué : nous reviendrons dans un travail ultérieur sur l'influence de la dilution par divers solvants (elle peut provoquer des erreurs importantes sur la position des raies, par effet π notamment).

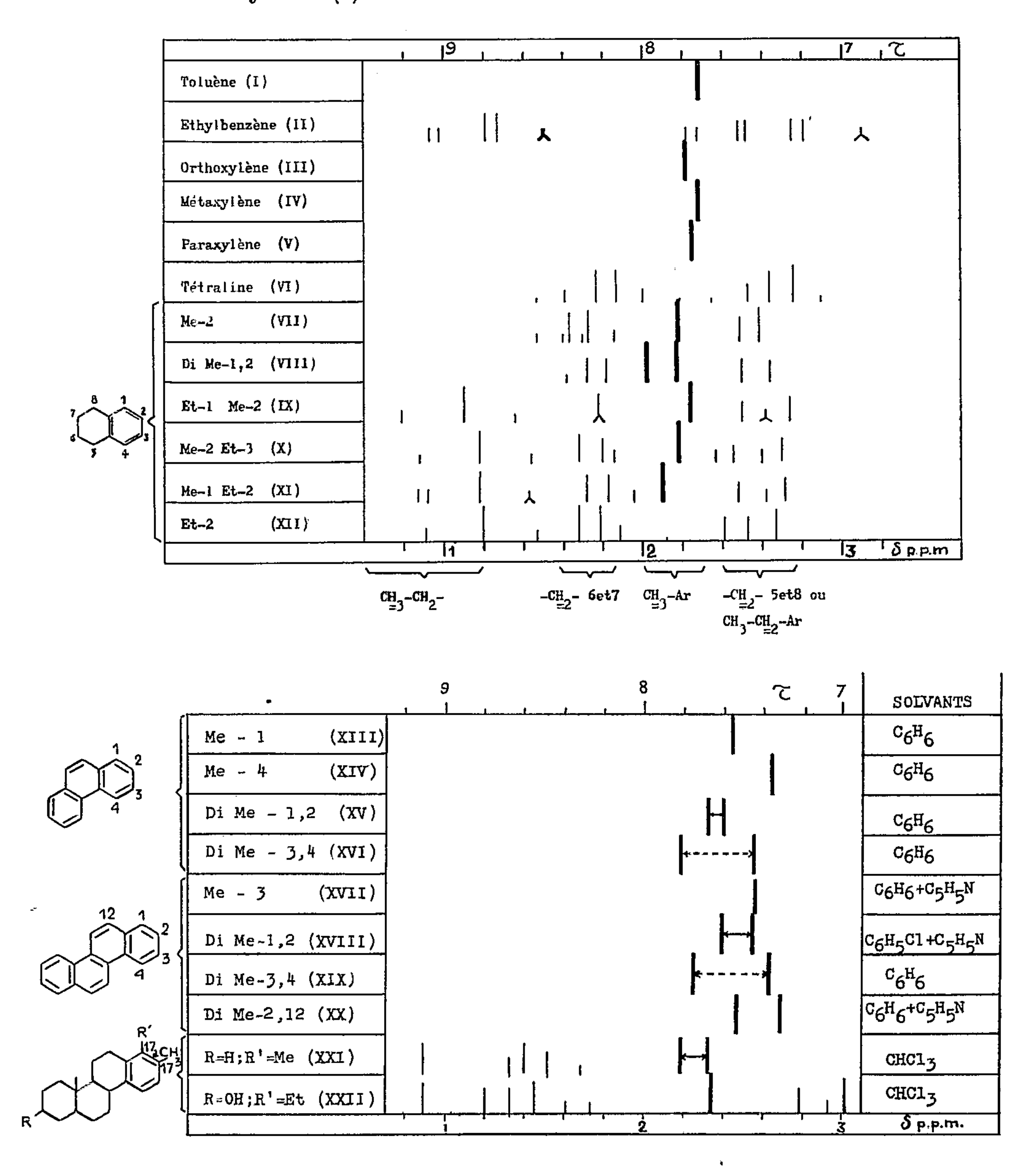
Ces données appellent les remarques suivantes :

1° Les raies des divers dérivés de la tétraline sont interprétées comme suit :

Vers $\delta = 1,10$ (avec effet $J \sim 6$ Hz)........	$C\underline{H}_3CH_2$ substituant en 1
» 1,18 (avec effet $J \sim 6$ Hz)........	$C\underline{H}_3CH_2$ substituant en 2 ou 3
» 1,72-1,82......................	$C\underline{H}_2$ du cycle saturé en 6 et 7
» 2,58-2,64......................	$C\underline{H}_2$ du cycle saturé en 5 et 8
» 2,04 à 2,10......................	$C\underline{H}_3$ substituant en 1
» 2,18 à 2,24..........	$C\underline{H}_3$ substituant en 2 ou 3
» 2,72..........................	$CH_3C\underline{H}_2$ substituant en 1 ou 2
» 6,75......................	$C\underline{H}$ en 1, 2, 3 ou 4

2° La diméthyl-1.2 tétraline (VIII, $\delta = 2,04$ et 2,17), le diméthyl-1.2 phénanthrène (XV : $\delta = 2,32$ et 2,40), le diméthyl-1.2 chrysène (XVIII : $\delta = 2,40$ et 2,53), ainsi qu'un stéroïde ayant un noyau D aromatique 17, 17 *a*-diméthylé (XXI : $\delta = 2,19$ et 2,31) possèdent deux raies caractéristiques des méthyles substituant en 1 et 2 dont l'écart est d'*environ* 0,12.

3° L'écart entre les raies des méthyles 3 et 4 substituant le phénanthrène (XVI : $\delta = 2{,}19$ et $2{,}55$) ou le chrysène (XIX : $\delta = 2{,}25$ et $2{,}61$) est *beaucoup plus élevé* (0,36) et paraît caractéristique de ces positions plus immédiatement soumises à l'influence des cycles voisins. Un effet comparable est d'ailleurs connu en ce qui concerne les protons 4 et 5 du cycle du phénanthrène ou du chrysène ([1]).



Les observations qui précèdent conduisent à deux applications :

a. elles ont justifié le choix de la structure (XXI) pour le produit issu du réarrangement du 17 α-éthynyl 17 β-hydroxy (5 α) androstane, ainsi que celle de (XVIII) pour le chrysène qui en dérive, avant que des preuves chimiques directes les aient confirmées ([2]);

b. la comparaison des spectres (mesurés dans $CHCl_3$ et à des concentrations voisines) des composés (XXI) ($\delta = 2{,}19$ et 2,31) et (XXII) ($\delta = 2{,}33$) montre que dans ce dernier le CH_3 est en position 17. En effet 2,19 correspond à un CH_3 en position 17 *a* et 2,31 ou 2,33 à un CH_3 en position 17. La structure (XXII) a été démontrée chimiquement (3).

Les chrysènes substitués (XVII), (XIX) et (XXI) nous ont été fournis par le Professeur Ansell (Londres). La préparation des composés nouveaux, qui ont été utilisés pour cette étude, sera décrite ultérieurement.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. T. Berstein, *High resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill, New-York, 1959, p. 247 et suiv.

(2) M. Dvolaitzky et J. Jacques, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1336.

(3) M. Dvolaitzky, J. Canceill, A.-M. Giroud et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1031.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne et Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, Paris.*)

PHYSICOCHIMIE DES SURFACES. — *Utilisation de la fluorescence des rayons X à l'examen de la composition superficielle des verres.* Note de MM. **Charles Legrand**, **Maurice Navez** et **Hubert Merx**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Aux radiations de très grandes longueurs d'onde, comme SiK_α, correspond dans l'échantillon une très faible épaisseur efficace responsable de l'émission secondaire. On a vérifié que les surfaces de verre fraîchement polies montrent une augmentation du taux de silice d'environ 4 %.

Dans l'analyse élémentaire par fluorescence des rayons X, on suppose généralement l'échantillon homogène et la quantité de matière utilisée correspond toujours à l'épaisseur « infinie », c'est-à-dire à un équilibre entre les phénomènes d'absorption et d'émission.

L'intensité de la radiation secondaire émise par une couche superficielle d'épaisseur d, soit I_d et celle obtenue avec la totalité de l'échantillon, soit I_∞ peuvent s'exprimer par les relations suivantes que fournit un calcul simplifié [1] :

$$I_d = RI_0 \frac{1 - e^{-k\rho d}}{k\rho}, \qquad I_\infty = \frac{RI_0}{k\rho};$$

I_0 représente l'intensité de la radiation excitatrice, R un coefficient qui caractérise le rendement de fluorescence dans les conditions expérimentales données, ρ la densité de l'échantillon et k l'expression $\mu_1/\sin\theta_1 + \mu_2/\sin\theta_2$. Les coefficients μ_1 et μ_2 d'absorption massiques correspondent aux radiations excitatrice et secondaire; θ_1 et θ_2 sont les angles d'incidence et d'émergence des rayonnements. Il est assez malaisé de définir μ_1, puisque les radiations excitatrices forment un fond continu, si bien que l'expression suivante tirée des deux précédentes :

$$\frac{I_d}{I_\infty} = 1 - e^{-k\rho d}$$

ne constitue qu'une approximation, utile cependant pour obtenir l'ordre de grandeur d'une couche superficielle responsable d'une fraction donnée de l'intensité de fluorescence.

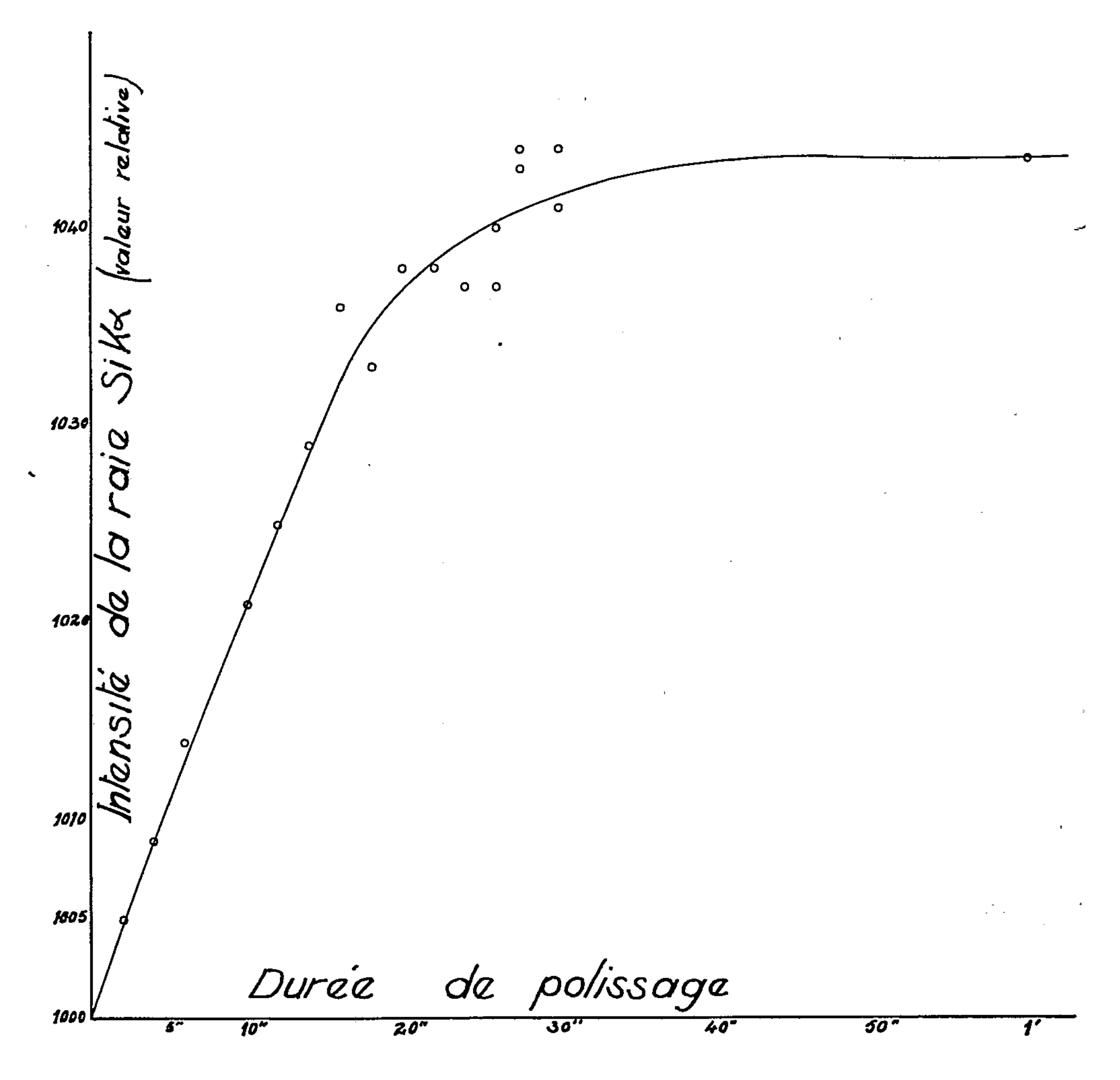
Dans le cas d'un verre de composition :

SiO_2.	Al_2O_3.	Na_2O.	CaO.	MgO.
72 %	0,5 %	13 %	11 %	3 %

on peut estimer que pour la radiation SiK_α, l'épaisseur responsable de 95 % de l'intensité émise par fluorescence, est de l'ordre de 3 μ. La fluorescence de rayons X semble donc convenir pour détecter d'éventuelles variations du taux de SIO_2 dans les zones les plus superficielles du verre.

En effet, certaines théories ([2]) admettent que le polissage entraîne la formation d'un gel de silice superficiel, mais la vérification directe n'en a pas été donnée.

Dans les causes d'erreurs possibles, la plus importante concerne l'influence de l'état géométrique de la surface sur l'intensité émise par fluorescence. En opérant avec des disques de silice pure, nous avons vérifié que la



dispersion des mesures obtenues, soit avec les surfaces abrasées au corindon, soit avec les surfaces polies à l'oxyde de fer, atteignait $\pm$ 0,35 % dans les deux cas et que les deux bandes de dispersion de ces mesures n'étaient pas séparées. D'autre part, pour le verre, divers modes d'abrasion ont été employés pour préparer la surface avant le polissage. Des sables dont la taille des grains variait de 10 à 50 μ ont tous fourni des résultats identiques à ceux que donne la meule diamantée. L'abrasion au corindon et à l'émeri conduit à des moyennes légèrement inférieures. On en conclut que l'état de surface ne joue pas de rôle appréciable à la condition de ne pas attacher de signification à toute variation d'intensité inférieure à 1 %.

D'autres expériences effectuées sur des disques d'aluminium poli ont montré que pour provoquer une variation d'intensité de 1 % de la raie AlK_α la présence de sillons d'environ 30 μ de profondeur était nécessaire.

En définitive, l'emploi de la meule diamantée nous paraît le procédé le plus convenable pour préparer les surfaces abrasées. Le polissage, effectué à l'oxyde de fer, mettait en jeu soit des forces de frottement unidirectionnelles, soit des effets répartis de façon beaucoup plus isotrope. Les échantillons soigneusement lavés ne montraient aucune retenue d'oxyde de fer.

L'étude cinétique de l'effet du polissage est résumée par la courbe de la figure 1; on a attribué à l'intensité de la raie SiK_α fournie par le verre abrasé initial la valeur arbitraire 1; après une période de polissage d'environ 20 s, au cours de laquelle l'intensité croît régulièrement, on atteint une saturation qui correspond à une augmentation d'intensité légèrement supérieure à 4 %. Il semble donc qu'une augmentation du taux du silicium superficiel soit nettement mise en évidence dans le cas des surfaces fraîchement polies. Ces mesures ne peuvent toutefois conduire qu'à une conclusion qualitative, car il n'est pas possible de préciser le gradient de concentration de silicium dans cette couche superficielle. Notre résultat est en accord avec celui de P. Angenot et E. de Geyndt ([3]) qui ont montré par l'analyse chimique un enrichissement en SiO_2 des « peaux front et back » d'un verre à vitre par rapport au verre en feuille.

La méthode d'examen par la fluorescence des rayons X semble compléter les études morphologiques déjà entreprises par l'un de nous ([4]) et cette étude sera poursuivie en procédant à des décapages superficiels variés (dissolution chimique, bombardement ionique, etc.) et en s'adressant à des verres de compositions différentes.

(1) H. A. LIEBHAFSTZ et H. G. PFEIFFER, *X Ray Absorption and emission in analytical Chemistry*, New-York, 1960, p. 154.

(2) I. W. GREBENSCHTSCHIKOW, *Progrès et sciences socialistes*, U.R.S.S., 2, 1935, p. 22. N. N. KATSCHALOW, *Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1946 (*voir* RADEMAKER, *Colloque sur la nature des surfaces vitreuses polies*, 1959, p. 7).

(3) P. ANGENOT et E. DE GEYNDT, *Symp. fus. du verre*, Bruxelles, octobre 1958, p. 707.

(4) M. NAVEZ et I. PEYCHES (sous presse).

(*Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S., Bellevue, Laboratoire de Recherches Saint-Gobain, Paris et Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiels normaux de l'électrode* Ag-AgCl *dans les mélanges eau-acétone.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Morel** et **Jean-Charles Pariaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les potentiels normaux de l'électrode argent-chlorure d'argent dans les milieux eau-acétone ont été déterminés par plusieurs auteurs utilisant comme électrode indicatrice d'ions H^+ :

— l'électrode à hydrogène [1]; la concentration en acétone est alors limitée à 40 % : au-delà, la réduction à l'électrode n'est plus négligeable;

— l'électrode à quinhydrone [2].

Nous avons essayé d'utiliser l'électrode de verre dans le cas de solvants plus riches en acétone. Nous avons montré [3], pour une série de mélanges hydro-organiques, qu'une relation linéaire permettait de déduire la force électromotrice E d'une pile :

$$\text{Pt, } H_2(1 \text{ atm})/HCl(m), \text{ Solvant X/AgCl, Ag,}$$

si l'on connaît la force électromotrice E′ d'une pile où l'électrode à hydrogène a été remplacée par une électrode de verre :

$$\text{Électrode de verre}/HCl(m), \text{ Solvant X/AgCl, Ag,}$$

m étant la concentration, en molalité, de HCl dans le solvant mixte caractérisé par le pourcentage en poids d'acétone : X. Le potentiel normal E^0_m sera déduit de l'expression suivante par extrapolation à dilution infinie :

$$E + 2k \log m - 2kS\sqrt{c} = E^0_m - 2kBm \quad (4),$$

avec

$$k = \frac{2,303\,RT}{\mathcal{F}}, \qquad \text{soit} \quad 2k = 0,11832;$$

$$S = \sqrt{2}\,\frac{1,290 \times 10^6}{(DT)^{\frac{3}{2}}};$$

$$\log f = -S\sqrt{c}.$$

Les mesures sont effectuées à 25°C. Les constantes diélectriques D sont interpolées à partir des valeurs déterminées par Akerlöf [5].

Les solutions d'HCl étudiées pour un milieu donné ont des concentrations molaires *c* qui varient entre 0,02 et 0,002. On ajoute des volumes connus d'acétone et d'HCl 0,100 N; la dilution est terminée par de l'eau bidistillée. Pour de tels mélanges en volumes, on a déterminé les pourcentages en poids correspondants et les densités. L'électrode Ag-AgCl a été fabriquée par nos soins suivant la méthode de Carmody [6].

Dans les mélanges étudiés, on a constaté que le couple d'électrodes se mettait rapidement en équilibre et la valeur de la force électromotrice

pouvait être notée avec la précision du demi-millivolt dans les conditions opératoires adoptées.

L'utilisation de l'électrode de verre semble être limitée aux mélanges à 90 % en volume, par la lenteur de réponse de l'appareillage utilisé.

X.	d_4^{25}.	D^{25}.	S.	E_m^0 (mV).
0	0,9971	78,3	0,509	222,4
16,0	0,9752	69,6	0,602	211,5
33,2	0,9483	59,0	0,780	195,0
52,4	0,9123	46,7	1,110	166,5
62,5	0,8880	40,2	1,390	140,0
73,3	0,8611	33,7	1,811	102,5
85,7	0,8285	26,8	2,553	19,0

Pour toutes les valeurs trouvées en deça de 40 % d'acétone, nos résultats obtenus à l'électrode de verre, sont en bon accord avec ceux de Feakins et French obtenus à l'électrode à H_2.

A partir de ces points, et en ajoutant nos résultats acquis entre 40 et 86 %, il est possible de tracer la courbe représentant la fonction $E_m^0 = f(X)$, ou mieux celle représentant $E_m^0 = f'(\log X)$; aucun point ne semble aberrant, mais on remarque que la valeur donnée par Izmailov et Zabara pour 50 % est inférieure de 10 mV environ à celle que nous obtenons, tandis que la valeur donnée par ces auteurs pour 90 % n'est pas en désaccord avec celle prévue à l'aide de nos mesures.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) D. Feakins et C. M. French, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3168.

(2) Izmailov et Zabara, *Zhur. fiz. Khim.*, 20, 1946, p. 165.

(3) J. C. Pariaud, J. P. Morel et Ph. Seguela, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 885.

(4) H. S. Harned et B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3e éd., Reinhold Publishing Co., New York.

(5) R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths Scientific Publications, London, 1959, p. 10.

(6) M. Dole, *L'Électrode en verre*, Dunod, Paris, 1952, p. 106.

(7) D. Feakins et C. M. French, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2581.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Attaque thermique sous vide* (2.10^{-6} *mm Hg*) *de l'uranium en phases* α *et* γ. Note (*) de Mme **Nicole Siménel** et M. **Daniel Calais**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par chauffage sous vide de 2 à 4.10^{-6} mm Hg de l'uranium poli électrolytiquement, on observe une attaque thermique en phases α et γ. La comparaison des structures initiale et finale avec celle révélée par le chauffage permet de mieux suivre l'évolution des échantillons d'uranium par traitement thermique.

Nous avons tenté de généraliser au cas de l'uranium les processus d'attaque thermique observés sur de nombreux métaux ([1]), ([2]). Cette attaque est réalisée de la façon suivante. L'uranium est poli électrolytiquement dans un bain acétochromique ([3]), puis chauffé sous vide dynamique de 2 à 4.10^{-6} mm Hg. Après traitement thermique, l'échantillon est recouvert d'une très mince pellicule d'oxyde UO cubique ([4]) qui le rend inaltérable à l'air tout en permettant son observation directe au microscope. La comparaison entre la structure initiale, celle révélée par l'attaque thermique et la structure finale observée après léger polissage et attaque conduit aux conclusions suivantes.

En phase α, l'attaque thermique révèle :

— soit la structure initiale. En particulier, les sous-joints de polygonisation sont beaucoup mieux marqués par attaque thermique que par les méthodes d'attaque classiques (*fig.* 1);

— soit l'évolution de la structure à haute température telle que migration de joints ou de sous-joints.

L'attaque thermique est d'autant plus importante que la durée du recuit est plus grande et la température de traitement plus élevée. Elle est sensible dès 200°. Les modifications structurales n'apparaissent bien au cours du refroidissement que si celui-ci est lent : le cyclage thermique des échantillons polycristallins peut ainsi être très bien suivi. Il est possible par exemple de différencier les macles initiales de celles qui apparaissent au cours du chauffage et du refroidissement. (Les indices de ces deux dernières macles différant généralement puisque les contraintes changent de signes.) On peut suivre également l'évolution de ces macles au cours du recuit isotherme (*fig.* 2 et 3).

En phase α, l'attaque thermique est due à l'interaction atmosphère-métal et à l'énergie interfaciale des joints et sous-joints renforcés par l'anisotropie de la maille orthorhombique ([5]) qui provoque l'écrouissage et le déchaussement des grains. En effet, un refroidissement lent jusqu'à la température de l'air liquide révèle la structure et, d'autre part, à traitement thermique égal, les sous-joints d'un monocristal sont moins visibles que ceux d'un échantillon polycristallin. Enfin l'épaisseur du film d'oxyde peut masquer les effets d'un refroidissement rapide.

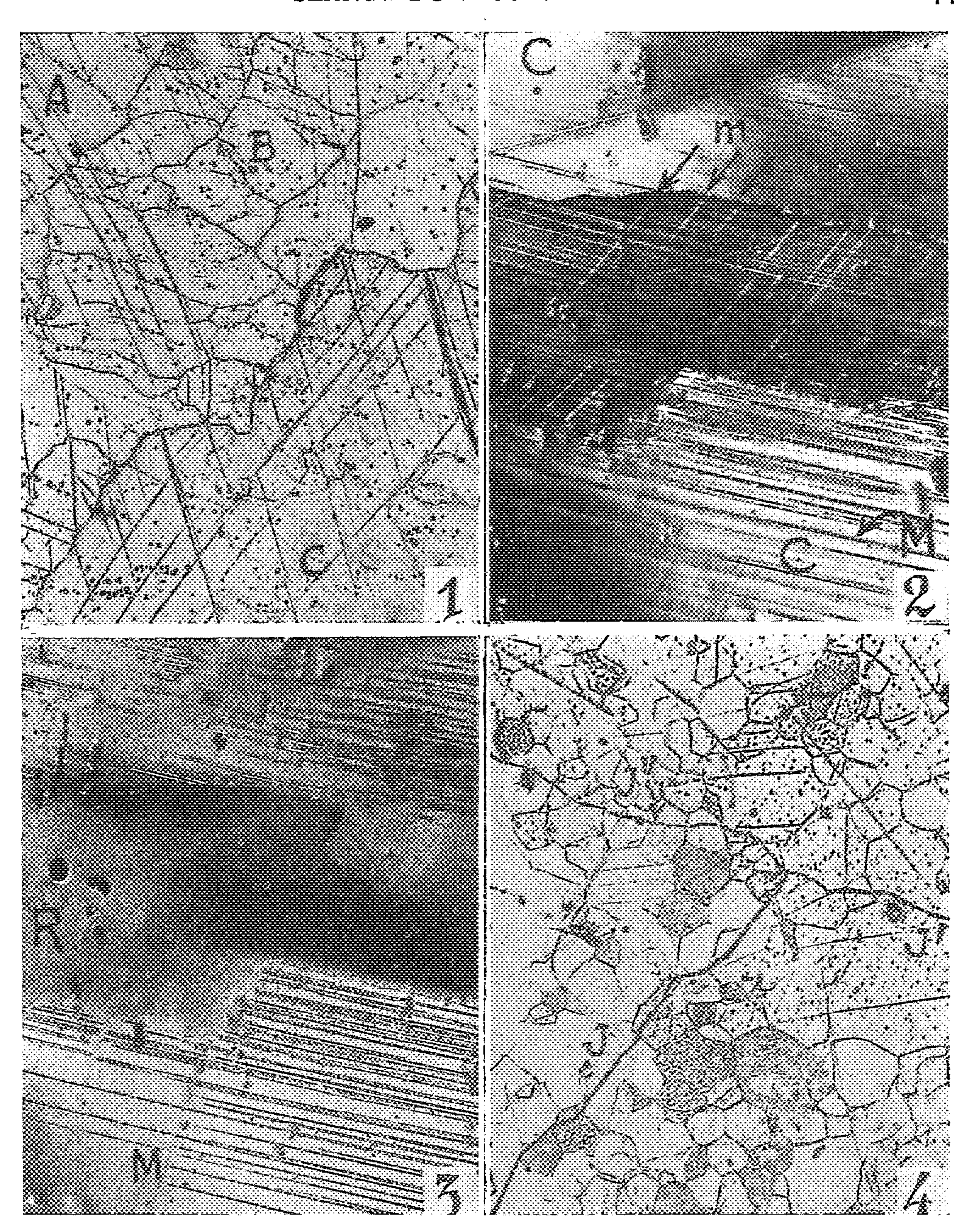


Fig. 1. — Mise en évidence des joints de grains et des sous-joints de la structure α révélés par attaque thermique. La sous-structure du cristal B est particulièrement visible (G × 75).

Fig. 2. — Apparition d'un cristal de recristallisation R au sein d'un monocristal C écroui au cours d'un recuit en haut de α (650°C). R s'est développé parallèlement aux macles de déformation M du cristal C. Au cours de la croissance de R durant la montée en température, l'anisotropie de dilatation a créé des macles *m* (G × 75).

Fig. 3. — Même plage après repolissage et gravage électrolytique. La disparition des macles *m* montre que celles-ci, provoquées au cours du chauffage, ont été absorbées à la température maximale du recuit (G × 75).

Fig. 4. — Par recuit en β d'un échantillon polycristallin à grain fin, l'attaque thermique permet de révéler l'ancienne structure polycristalline α et les nouveaux joints J, J′ et J″ de la structure finale à gros grains due au changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$.

En phase β, l'attaque thermique est inopérante dans nos conditions expérimentales. Après recuit en phase β, seules apparaissent les structures α initiale et finale (*fig.* 4) si le chauffage et le refroidissement ont été suffisamment lents.

En phase γ les joints de la structure γ cubique sont bien mis en évidence par attaque thermique ([6]).

En conclusion, l'attaque thermique de l'uranium permet d'observer *a posteriori* à la température ambiante les modifications de structure auxquelles l'uranium est soumis, soit dans divers domaines de température de la phase α, soit au cours du passage d'une forme allotropique à l'autre. Elle devrait présenter un grand intérêt également dans l'examen de l'uranium au microscope à platine chauffante où il semble exclu de tirer parti de l'observation en lumière polarisée en raison de la formation de l'oxyde cubique UO dès chauffage à 300°, du moins sous des pressions de 2.10^{-6} mm de mercure.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

([1]) B. CHALMERS, R. KING et R. SHUTTLEWORTH, *Proc. Roy. Soc.*, A, 193, 1948, p. 465.
([2]) A. J. W. MOORE, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 293.
([3]) A. ROBILLARD, M[lle] J. DURAND et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 508.
([4]) J. WILLIAMS et K. H. WESTMACOTT, *Rev. Métall.*, 53, 1956, p. 690.
([5]) D. CALAIS, G. SAADA et M[me] N. SIMENEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1225.
([6]) A. ROBILLARD, D. CALAIS et P. LACOMBE, *Rev. Métall.*, 55, 1958, p. 815.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris).

CHROMATOGRAPHIE. — *Une nouvelle méthode de chromatographie de partage sur papier préalablement imprégné avec une solution de cyclohexanol ou de ses dérivés méthylés.* Note de M. **Thadée Staron**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une nouvelle méthode chromatographique permettant l'analyse quantitative des extraits bruts est décrite.

La chromatographie de partage sur papier a été appliquée avec succès à l'analyse de pratiquement tous les composés de la Chimie minérale, organique et biologique. Cette méthode a rendu des services inestimables dans tous les domaines scientifiques et a simplifié d'une façon spectaculaire certaines recherches longues et difficiles.

Cette technique quoique très efficace présente néanmoins quelques inconvénients et l'expérimentateur s'il veut obtenir des résultats interprétables et reproductibles, doit prendre un grand nombre de précautions qui sont d'ailleurs devenues des règles générales.

Nous ne rentrerons pas ici dans les considérations théoriques de la chromatographie, ni ne discuterons les détails du procédé, qui ont été magistralement exposés dans de nombreux articles et des revues générales. Nous rappellerons seulement que le partage est réalisé sur un support, qui est généralement le papier et qui possède des propriétés chimiques spécifiques : celles-ci dans de nombreux cas perturbent les solubilités des corps à analyser et gênent leur résolution idéale que prévoit la théorie. De plus, les propriétés chimiques des supports, ainsi que les impuretés qu'ils comportent, diminuent la sélectivité des solvants utilisés et permettent le déplacement de la plupart des composés déposés. Il est vrai qu'une préparation n'est jamais chromatographiée sans purifications préalables; cependant l'élimination de toutes les impuretés est difficilement réalisable, donc la séparation des substances à étudier va être plus ou moins influencée.

De nombreux auteurs ont réussi à limiter l'action défavorable des supports en modifiant certains caractères chimiques de ceux-ci (lavages, estérifications, imprégnations, utilisations de solutions tampons). Les analyses obtenues dans ces conditions sont meilleures. Toutefois, le grand nombre de publications qui paraît chaque année montre que ces améliorations ne s'appliquent pas à tous les composés étudiés.

Au cours de nos recherches nous avons été amené à utiliser le cyclohexanol et ses dérivés méthylés comme agents d'imprégnation des supports.

La méthode consiste à plonger le papier dans une solution de cyclohexanol ou de méthylcyclohexanol [1] à 30 % dans l'acétone, sans toutefois immerger les taches qui ont été préalablement déposées; de laisser évaporer

l'acétone pendant 5 mn sous une hotte ventilée, puis d'introduire la feuille ainsi traitée dans la cuve où se fera la chromatographie descendante. Le bord inférieur de la feuille devra être découpé en dents de scie car l'écoulement du solvant est continu.

Critique de la méthode proposée. — *a.* Le cyclohexanol et ses dérivés méthylés semblent éliminer totalement l'action adsorbante du papier et les effets gênants de ses impuretés. Pour illustrer cette assertion, nous avons effectué des chromatographies quantitatives d'acides aminés sur papier filtre ordinaire. Le lavage des papiers et les solutions tampons n'améliorent pas la séparation.

b. La méthode se prête parfaitement à l'analyse quantitative. Les éléments étudiés sont récupérés sans pertes.

c. Par un choix judicieux des systèmes de solvants, les corps à analyser (acides aminés, peptides, acides organiques, sucres, phénols, stérols, bases puriques et pyrimidiniques, nucléotides, ions minéraux) migrent sélectivement sur le chromatogramme. Les extraits bruts et les hydrolysats peuvent donc être chromatographiés sans purifications préalables. Les solvants utilisés doivent permettre l'élimination rapide des ions minéraux; par conséquent, ils ne devront pas contenir des constituants susceptibles de salifier ces ions et de retarder leur migration. La teneur en eau des systèmes utilisés doit être faible sinon des phénomènes de démixion sont observés.

d. Les taches restent toujours petites et bien délimitées. Dans le cas des extraits bruts, la séparation se fait sans retard, sans déviation, ni dédoublement et les traînées parfois observées sont de faible intensité.

e. Les faibles variations de température sont sans influence sur la marche du chromatogramme. La chromatographie peut être réalisée à 20, 25 ou 28°C avec les mêmes rendements, seule, la durée de l'opération diffère.

f. Le séchage des feuilles est rapide et l'élimination du cyclohexanol complète. Les solvants classiques peuvent être utilisés en deuxième dimension sans imprégnation préalable.

g. Alors que 2 à 3 h après la mise en route de la chromatographie, le solvant a atteint le bord inférieur de la feuille, la migration des substances ne commence que tardivement et elle est beaucoup moins rapide que dans la méthode classique : il faut de 36 à 48 h pour obtenir une séparation complète de dix acides aminés sur papier Whatman n° 1, à 25°C.

h. Notre méthode n'est pas une chromatographie en phases inversées, par contre elle se rapproche des techniques de Zaffaroni et Bush mais est d'application plus générale. La répartition des taches sur le chromatogramme reste la même que dans la chromatographie classique.

Dans les conditions sus-citées, nous avons déjà réalisé avec succès l'analyse quantitative des acides aminés (butanol : butanol sec : butanol tert. : méthanol : diéthylcétone : pyridine : eau = 1 : 1 : 1 : 1 : 2 : 2 : 1), des sucres (acétate d'éthyle saturé d'eau : butanol : méthanol : diéthyl-

cétone : pyridine : alcool benzylique : benzène = 5 : 2 : 1 : 3 : 3 : 1 : 1), des bases puriques et pyrimidiniques (butanol : méthanol : acide formique à 90 % = 3 : 1 : 2) et l'étude qualitative d'autres composés (peptides, nucléotides, phénols, stérols) pour l'analyse desquels les systèmes de solvants restent encore à perfectionner.

Sans méconnaître le mérite de tous ceux qui ont apporté une contribution au développement de la chromatographie, nous sommes persuadé de mettre à la disposition des chercheurs une méthode simple, fidèle, sélective et efficace qui facilitera peut-être l'étude de certains problèmes complexes.

(1) Le méthylcyclohexanol utilisé est le produit technique « Prolabo ». Aucun des trois isomères ne donne des résultats supérieurs.

(2) Pour n'omettre aucun des auteurs ayant apporté une contribution au développement de la chromatographie de partage, nous ne citerons pas de références.

(Service de Biochimie de la Station Centrale de Pathologie végétale. I.N.R.A. Versailles.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du phosphure d'hydrogène.* Note de M. **Georges Quesnel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le phosphure d'hydrogéne est obtenu exempt de produits spontanément inflammables par réaction d'acide chlorhydrique aqueux sur une suspension alcoolique bouillante d'un phosphure métallique et de chlorure cuivreux.

Le phosphure d'hydrogène PH_3 peut être préparé par quatre façons générales suivantes :

1° Réaction des phosphures métalliques avec l'eau ou les acides dilués [(1) à (5)].

2° Décomposition thermique des acides hypophosphoreux (6) et phosphoreux (7) et de leurs sels.

3° Traitement du phosphore blanc par une solution basique. Cette réaction dont le mécanisme n'est pas parfaitement éclairci peut être schématisée par l'équation suivante (8), (9) :

$$P_4 + 4OH^- + 3H_2O \rightarrow 2PO_2H_2^- + HPO_3^{--} + H_2\uparrow + PH_3\uparrow.$$

4° Réaction des halogénures de phosphonium avec l'eau ou les alcalis (10), (11).

Bien que de nombreux auteurs citent le contraire, les trois premières méthodes donnent un phosphure d'hydrogène contenant entre autres impuretés de la diphosphine P_2H_4 spontanément inflammable.

Celle-ci peut être éliminée par des lavages sélectifs (12) qui n'empêchent pas les risques accidentels d'explosion dans le générateur. La quatrième méthode est généralement employée pour obtenir la phosphine pure; cette préparation est cependant assez longue et peu convenable lorsqu'on a besoin d'une quantité assez importante pour des synthèses ultérieures.

Le phosphure d'hydrogène peut être obtenu directement sans lavage exempt de diphosphine par la méthode suivante :

On fait tomber goutte à goutte une solution aqueuse d'acide chlorhydrique sur une suspension alcoolique bouillante de 10 parties en poids de phosphure de calcium commercial, broyé grossièrement et de 1 partie de chlorure cuivreux. La quantité d'alcool nécessaire varie suivant la forme et la capacité du réacteur; elle doit être telle qu'au repos le mélange des solides soit totalement mouillé.

Le débit du dégagement de phosphure d'hydrogène peut être réglé par la vitesse d'introduction de l'acide chlorhydrique et par le chauffage. Il peut être interrompu et repris plusieurs fois suivant les besoins.

Le phosphure d'hydrogène préparé de cette façon ne contient pas de diphosphine, ce qui évite une distillation à basse température pour le purifier. Il peut cependant être contaminé par 3 % d'acétylène, suivant la

pureté du phosphure de calcium. Ce gaz en général n'est pas gênant dans la plupart des réactions organiques du phosphure d'hydrogène.

Cette méthode a été généralisée avec d'autres solvants miscibles à l'eau, alcool méthylique, dioxanne et avec d'autres phosphures métalliques. Avec ceux d'aluminium et de zinc, le phosphure d'hydrogène obtenu est exempt d'acétylène. Cependant, le phosphure de calcium, actuellement plus accessible commercialement, sera préféré aux autres, d'autant plus que la méthode de W. E. Addison et J. Plummer (6) au tamis moléculaires permet une purification facile.

(1) C. MATIGNON, *Comptes rendus*, 130, 1900, p. 1391.

(2) C. MATIGNON et R. TRANNOY, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 167.

(3) W. E. WHITE et A. H. BUSHEY, *Inorganic Synthesis*, Mc Graw Hill Book Co, New York, IV, 1953, p. 23.

(4) BODROUX, *Bul. Soc. Chim.*, [3], 27, 1902, p. 568.

(5) J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its compounds*, Interscience publishers, New York, I, 1958, p. 180.

(6) W. E. ADDISON et J. PLUMMER, *Chemistry and Industry*, juin 1961, p. 935.

(7) L. HACKSPILL et J. WEISS, *Chimie et Industrie*, n° spécial, Congrès de Chimie industrielle, Paris, 1931, p. 453-457.

(8) J. R. VAN WAZER, *loc. cit.*, p. 363.

(9) D. M. YOST et H. RUSSELL, *Systematic Inorganic Chemistry*, Prentice Hall Inc., New York, 1946, chap. 6, p. 191-209.

(10) J. R. VAN WAZER, *loc. cit.*, p. 355.

(11) HOFFMANN, *Ber.*, 4, 1871, p. 200.

(12) MESSINGER et ENGELS, *Ber*, 21, 1888, p. 326.

(*Laboratoires de Chimie, École Normale Supérieure, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence du germanium sur le point de Curie du nickel.* Note (*) de MM. **Pierre Lecocq** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La substitution du germanium au nickel abaisse le point de Curie de 358° jusqu'au voisinage de la température ambiante (8 % at.)

L'influence du germanium sur les propriétés magnétiques des métaux de la famille du fer n'a suscité jusqu'ici que peu de recherches, sauf en ce qui concerne le cobalt [1]. L'examen des diagrammes d'état Fe Ge, Co Ge, Ni Ge, révèle même que les limites de la solution solide du germanium dans ces trois métaux sont mal connues [2].

Nous avons entrepris l'étude de l'action du germanium sur les propriétés du nickel et déterminé en particulier la variation du point de Curie du nickel en fonction du pourcentage atomique du germanium.

Nous avons utilisé pour cela un nouvel appareil d'analyse thermomagnétique à enregistrement, dont les parties essentielles sont une thermobalance, un four amagnétique de très faibles dimensions, un programmateur à vitesse de chauffe réglable, un enregistreur à deux voies : l'une de ces voies permet l'enregistrement de la température et l'autre de l'aimantation. La précision de la détermination du point de Curie est de l'ordre du demi-degré.

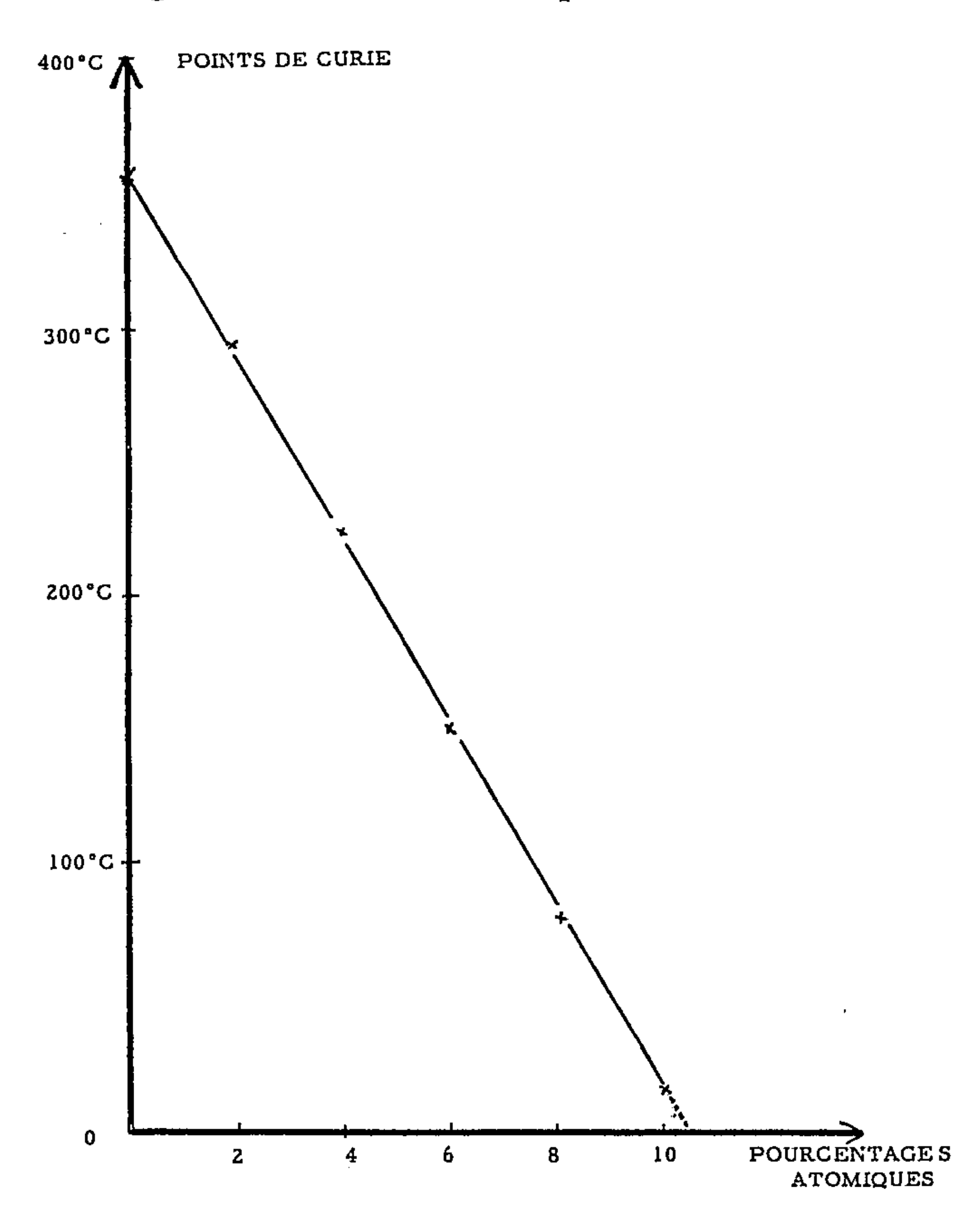
Les solutions solides Ni Ge ont été préparées de la façon suivante : le mélange de nickel Merck en poudre à 99,99 % et de germanium Prolabo à 99,9 % est homogénéisé au mortier, puis scellé sous vide dans une ampoule de silice. Il est ensuite porté à une température de 800°C pendant 4 jours. Ce temps est suffisant pour obtenir des échantillons homogènes. On voit que la diffusion du germanium dans le nickel est relativement rapide. Les produits obtenus sont durs, compacts, d'aspect métallique.

Le tableau suivant et la courbe donnent la variation du point de Curie du nickel en fonction du pourcentage atomique du germanium : une certaine analogie apparaît entre cette courbe et celle des solutions solides nickel-silicium [3] :

Pourcentage atomique.	Point de Curie.	Pourcentage atomique.	Point de Curie.
0	358	6	150
2	292	8	79
4	224	10	16

On constate une chute brutale du point de Curie qui s'abaisse jusqu'aux environs de la température ordinaire ce qui nécessite une étude, en cours d'ailleurs, vers les basses températures.

Cette variation rapide est due à la substitution du nickel par le germanium, substitution rendue possible par la proximité des rayons atomiques (Ni : 1,24 Å; Ge : 1,22 Å). Ce phénomène n'entraîne évidemment qu'une très légère modification du paramètre cristallin. Mais la différence de structure électronique du nickel et du germanium fait que les propriétés mécaniques (dureté), magnétiques (point de Curie et moments), électriques, etc. sont fortement affectées.



L'étude de toutes ces propriétés que nous faisons actuellement permettra de définir les liaisons entre le germanium et le nickel.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) W. Koster, *Z. Metalkunde*, 43, 1952, p. 333-334.

(2) K. Ruttewit et G. Masing, *Z. Metalkunde*, 32, 1940, p. 52-61.

(3) V. Marian, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 459-527.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les solutions solides cubiques à faces centrées, formées par le sulfure d'yttrium avec les sulfures cubiques du type chlorure de sodium.* Note (*) de MM. **Jean Flahaut**, **Louis Domange** et Mme **Madeleine Patrie**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons observé la formation de solutions solides cubiques à faces centrées par addition de sulfure d'yttrium aux sulfures du type NaCl.

Les deux systèmes $MnS\text{-}Y_2S_3$ et $CaS\text{-}Y_2S_3$ (1) ont été étudiés à quatre températures : 800, 1 000, 1 200 et 1 350°C, de façon à établir les limites des domaines d'homogénéité en fonction de la température. On a retenu pour le système $MgS\text{-}Y_2S_3$, très comparable au système $MnS\text{-}Y_2S_3$, la seule température de 1 200°C. Enfin le système $PbS.Y_2S_3$ n'a pu être étudié qu'à 800 et 1 000°C; à température plus élevée on est gêné par la tension de vapeur du sulfure de plomb qui provoque la dissociation de la masse réactionnelle, et conduit à des produits hétérogènes, malgré toutes les précautions envisagées.

Nous reproduisons dans la figure 1 les variations des paramètres cristallins *a* des réseaux cubiques déterminées à la température de 1 200°C. La composition est donnée par le pourcentage *n* de molécules de sulfure MS, par rapport aux molécules totales $MS + Y_2S_3$. On constate des variations très semblables à partir des sulfures MgS et MnS, dues à l'analogie des rayons des cations Mg^{2+} (0,78 Å) et Mn^{2+} (0,79 Å). Ces rayons étant inférieurs à celui de Y^{3+} (0,92 Å), les paramètres cristallins des solutions croissent progressivement lorsque la concentration en Y_2S_3 augmente. Les rayons de l'ion Pb^{2+} dans PbS (1,15 Å) et de l'ion Ca^{2+} dans CaS (1,02 Å) sont, par contre, supérieurs à celui de l'ion Y^{3+}, et les paramètres *a* varient en sens inverse de la concentration en Y_2S_3. La variation est plus importante avec le sulfure de plomb, pour une même concentration en sulfure d'yttrium.

On peut déduire des paramètres de ces solutions solides, et pour chaque composition, le rayon ionique moyen de l'ensemble des cations, en admettant pour rayon de l'ion soufre 1,82 Å. Si les cations sont distribués de façon complètement désordonnée, ce rayon moyen est égal à la moyenne pondérée des rayons des deux cations. Connaissant le rayon des cations divalents dans les sulfures purs MS du type NaCl, on peut en déduire le rayon de l'ion Y^{3+}, dans la structure de ce type. On trouve 1,02 Å pour la solution solide $MgS\text{-}Y_2S_3$, 1,01 Å pour $MnS\text{-}Y_2S_3$, 0,96 Å pour $CaS\text{-}Y_2S_3$ et 0,95 Å pour $PbS\text{-}Y_2S_3$.

La discordance de ces nombres confirme le fait que les paramètres des solutions solides ne peuvent se calculer à partir des rayons des cations constituants, sans faire intervenir un coefficient correctif variable avec les systèmes. Signalons que dans YS, composé cubique du type NaCl, où

l'on peut considérer que l'yttrium est constitué d'ions trivalents réunis par des liaisons métalliques, on trouve 0,92 Å pour rayon du cation. C'est la valeur la plus vraisemblable.

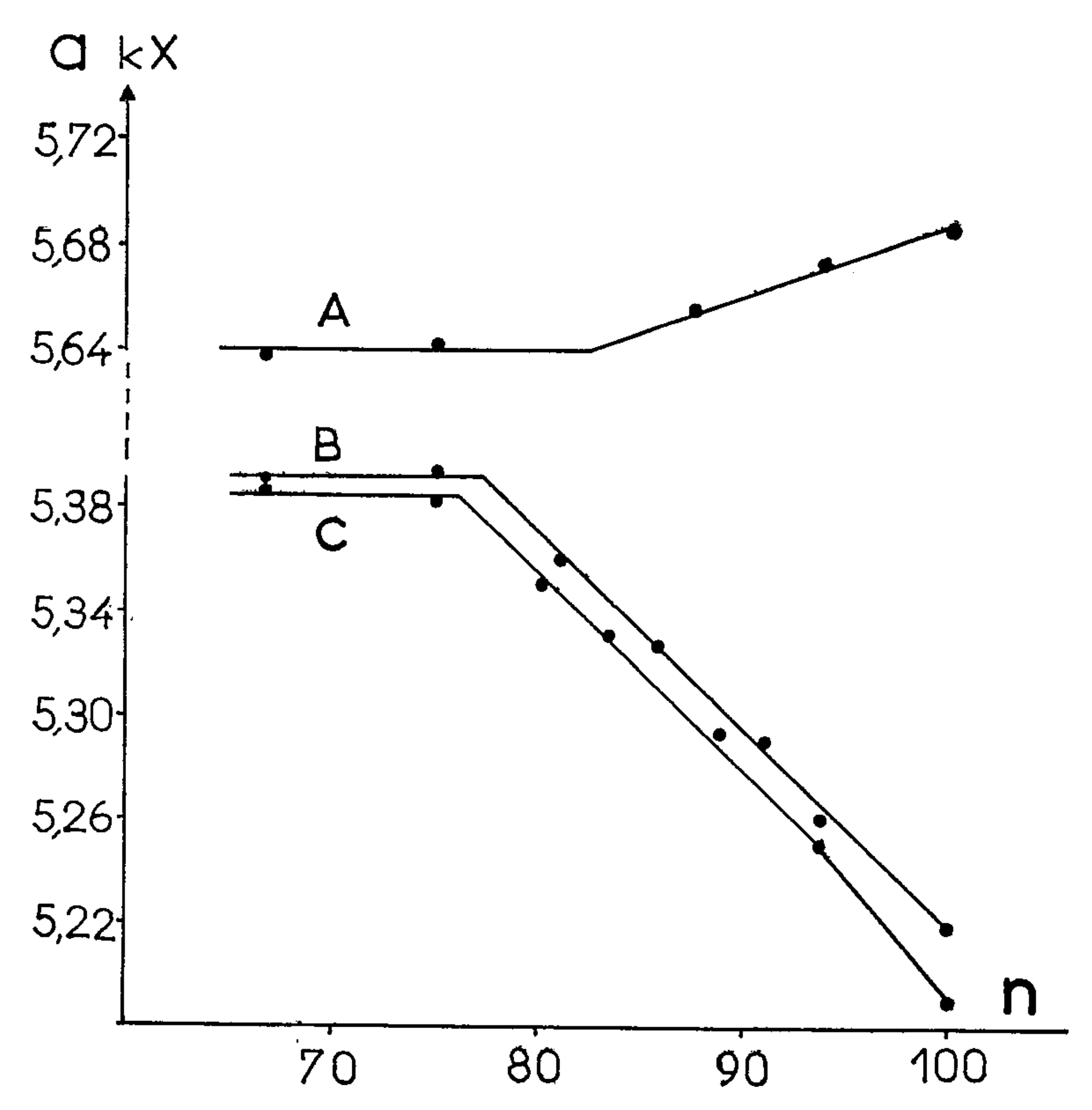


Fig. 1. — Variation des paramètres *a* des réseaux cubiques en fonction de la composition *n*, à 1200°C.
A, $CaS\text{-}Y_2S_3$; B, $MnS\text{-}Y_2S_3$; C, $MgS\text{-}Y_2S_3$.

Les limites *n* des domaines d'homogénéité sont les suivantes :

	1 350°C.	1 200°C.	1 000°C.	800°C.
MgS	-	76	-	-
MnS	76	78	80	87
CaS	82	82	85	89
PbS	-	-	94	96

Ces valeurs montrent que les domaines sont beaucoup plus étroits pour la température la plus basse, et ne s'élargissent sensiblement plus au-delà de 1 200°C. Elles montrent également que l'étendue de la solution solide, relativement importante avec les trois premiers sulfures, devient très restreinte avec PbS. Ceci est lié au fait que les rayons des cations Mg^{++}, Mn^{++} et Ca^{++} sont très voisins de celui de l'yttrium, et que celui de Pb^{++} en est, par contre, assez différent.

Les mesures de densité ont été effectuées dans le seul cas du système $MnS.Y_2S_3$, et sur des produits préparés à 1 200°C. Les résultats

expérimentaux sont reproduits dans la figure 2, avec les valeurs théoriques calculées dans les deux hypothèses suivantes : anions interstitiels ou lacunes de cations. On voit que la structure appartient à ce dernier type. En supposant qu'il en soit de même pour les autres systèmes, nous pouvons écrire la formule de ces solutions de la façon suivante :

$$S^{2-}Y_x^{3+}M^{2+}(1-1,5x)\,\square\,0,5x.$$

A la température de 1 200°C, x varie de 0 aux limites supérieures suivantes : 0,33 pour MgS, 0,315 pour MnS et 0,265 pour CaS.

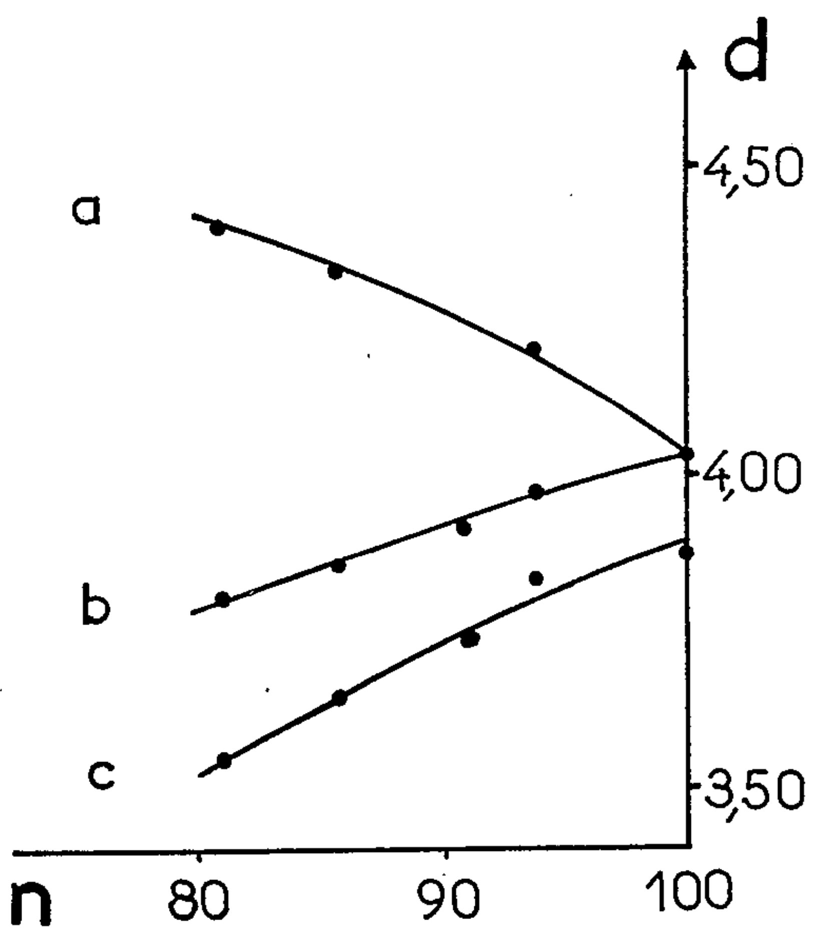


Fig. 2. — Variation de la densité de la solution solide Y_2S_3-MnS, en fonction de la composition n (pourcentage moléculaire du sulfure MnS par rapport aux sulfures constituants).

a, courbe théorique dans le cas d'anions intersticiels;
b, courbe théorique dans le cas de lacunes de cations;
c, courbe expérimentale.

Le système SrS-Y_2S_3 présente probablement une solution solide cubique à faces centrées, mais d'importance extrêmement réduite, car l'addition de Y_2S_3 au sulfure SrS provoque la variation du paramètre de ce dernier de $a = 6{,}020$ à 6,012 Å. Ainsi, bien que le rayon du cation Sr^{2+} (1,18 Å) soit peu supérieur à celui du cation Pb^{2+}, la possibilité de solution solide, déjà très réduite avec ce dernier, a pratiquement cessé. Le sulfure de baryum ne donne lieu à aucun phénomène de ce genre : le rayon du cation Ba^{2+} est beaucoup trop grand.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) J. Flahaut, L. Domange et Mme M. Patrie, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 105.

(2) J. Flahaut, L. Domange et Mme M. Patrie, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3266.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'application de la chromatographie par échange d'ions à l'élimination de traces de nickel dans le fer.* Note (*) de M. **Gérard Blanc**, Mlle **Simone Besnard** et M. **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des travaux antérieurs ont permis de préparer du fer de haute pureté dont la principale impureté métallique est le nickel. Dans cette Note nous montrons que cette impureté peut être éliminée à l'aide des techniques chromatographiques par échange d'ions.

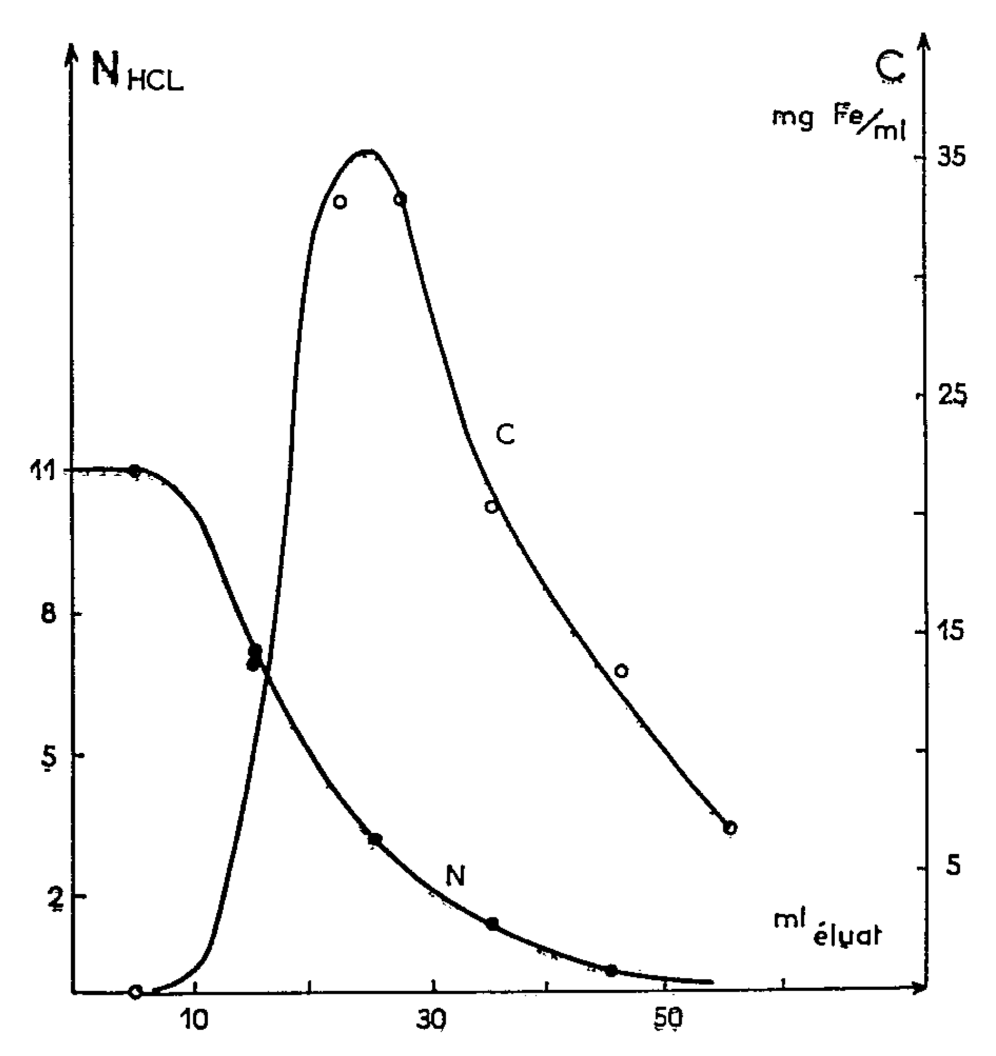
La pureté du fer de zone fondue que nous préparons au laboratoire ([1]) dépend de celle du fer de départ. Nous utilisons du fer électrolytique préparé à partir d'une solution de chlorure ferreux obtenue par attaque d'une poudre de fer ex-carbonyle dans l'acide chlorhydrique ([2]). Le fer ainsi préparé contient encore des quantités importantes de nickel, de l'ordre de 500.10^{-6}. Nous avons déjà réalisé l'élimination de cet élément par extraction du fer à l'éther et ainsi la teneur en nickel est abaissée à $0,5.10^{-6}$; cependant l'obtention par cette méthode de fer métallique est longue et difficile car l'extraction a lieu à l'état d'ions ferriques qu'il faut ensuite précipiter et réduire. Aussi avons-nous cherché à utiliser une méthode chromatographique par échange d'ions permettant d'opérer sur une solution de chlorure ferreux afin de pouvoir par la suite effectuer directement le dépôt de fer par électrolyse.

Kraus et ses collaborateurs ([3]) ont étudié la formation et la stabilité des complexes formés par différents métaux avec les ions Cl^- en milieu chlorhydrique à différentes concentrations et ont montré que des séparations de ces métaux étaient possibles, par fixation sur résine anionique sous forme chlorure, et élution par des solutions d'acide chlorhydrique.

Nous avons utilisé une résine « Dowex 1 » en grains de 200-400 « mesh » constituée par un copolymère de styrène et de divinylbenzène à 8 % de divinylbenzène, dont les groupes fonctionnels sont des groupes amine quaternaire. Sa résistance à l'écoulement étant notable, les opérations se font dans des colonnes fonctionnant sous pression; on utilise l'azote afin d'éviter une oxydation du chlorure ferreux.

Pour servir à la préparation de fer électrolytique, la solution de chlorure ferreux doit être au maximum 0,5 N en acide chlorhydrique et avoir une concentration maximale en fer. Afin de diminuer au maximum la constante d'élution du complexe ferrochlorhydrique, on utilise une solution d'acide chlorhydrique 11 N. La solubilité du complexe diminuant quand la teneur en acide chlorhydrique augmente, la teneur en fer est de 18 mg/ml seulement. Dans ces conditions, le complexe ferrochlorhydrique reste fixé sur la résine tandis que le nickel traverse la colonne. La quantité d'acide chlorhydrique 12 N nécessaire au lavage de la résine

pour éliminer complètement le nickel a été déterminée au cours d'essais dans lesquels on avait ajouté à la charge normale une quantité de nickel radioactif (^{65}Ni, T = 2 h 56) équivalant à 300.10^{-6}. Le lavage était effectué de telle sorte que la radioactivité du soutirage ne corresponde pas à plus de $0,5.10^{-6}$ de nickel total. Il n'y a pas intérêt à poursuivre le lavage car on diminue en même temps l'efficacité de la colonne.



C, variation de la concentration en fer au cours de l'élution;
N, variation de la normalité en acide chlorhydrique.

L'élution a été faite avec un acide dilué 0,1 N, concentration suffisante pour éviter l'hydrolyse du chlorure ferreux libéré en solution. Au cours de l'élution, l'acidité de l'éluat diminue progressivement en même temps que sa concentration en fer passe par un maximum (*fig.* 1). La variation d'acidité est progressive car nous sommes loin des conditions d'équilibre (vitesse d'écoulement des solutions dans la colonne : 1 ml/mn/cm^2).

Le soutirage donne une solution de chlorure ferreux à 30-40 mg de fer par millilitre en milieu chlorhydrique normal. Cette concentration peut être augmentée au cours d'une deuxième opération en se servant de cette solution comme éluant et en terminant l'élution à l'acide 0,1 N pour compenser dans une certaine mesure l'enrichissement en acide chlorhydrique de l'éluat. On peut ainsi obtenir une solution de chlorure ferreux à 60-70 mg de fer par millilitre en milieu chlorhydrique 2 N. Il n'est pas possible par une troisième opération analogue d'augmenter encore la concentration de l'éluat car on augmenterait également son acidité, ce qui gênerait l'électrolyse ultérieure, et l'on atteindrait au début de l'élution la limite de solubilité du complexe ferrochlorhydrique.

L'électrolyse de ces solutions élimine tout d'abord une partie de l'acide chlorhydrique en excès, puis le fer se dépose. L'analyse de ce fer a été effectuée après irradiation de 30 mn dans un flux de neutrons (4), (5). Ainsi il a été possible, à partir d'un fer ex-carbonyle contenant environ 500.10^{-6} de nickel d'obtenir un fer électrolytique dont la teneur est inférieure à 4.10^{-6}.

Nous envisageons d'étudier par cette méthode l'élimination du molybdène et du zinc.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.
(2) J. Talbot, Ph. Albert, M. Caron et G. Chaudron, *Rev. Met.*, 50, 1953, p. 817.
(3) K. A. Kraus et G. E. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1460.
(4) J. Gaittet, *Ann. Chim.*, 77, 1960, p. 1219.
(5) Ph. Albert, *Pure and Applied Chemistry* (London), 1, 1960, p. 111.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation des tantalates de potassium par voie aqueuse; propriétés; isotherme de 25° du système* Ta_2O_5-K_2O-H_2O. Note (*) de MM. **Raymond Rohmer, Jean Dehand** et Mlle **Yveline Hiss**, transmise par M. Louis Hackspill.

Nous avons mis en évidence sept tantalates de potassium et étudié les conditions de leur formation et leur domaine de stabilité. On retrouve toutes les phases rencontrées lors de l'étude des niobates, à l'exception du niobate le plus courant 7 K_2O, 6 Nb_2O_5, 25 H_2O. Il y a isomorphisme complet entre les niobates et les tantalates de potassium.

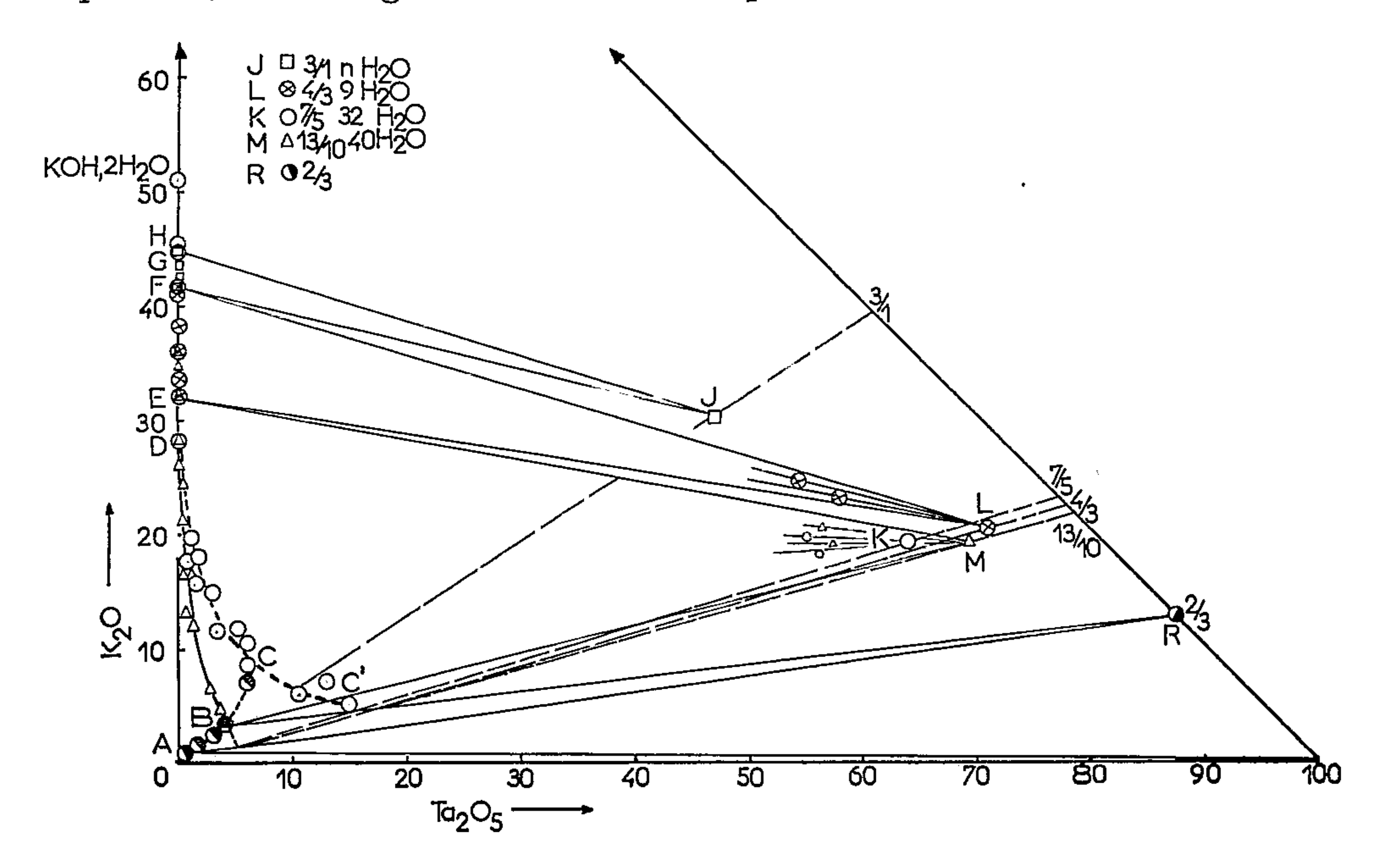
On a signalé de nombreux tantalates de potassium hydratés (1), préparés de façon empirique, mais le plus souvent par dissolution du produit de fusion de l'oxyde Ta_2O_5 avec la potasse ou le carbonate de potassium et recristallisation. On obtient ainsi l'hexaniobate de formule 4 K_2O, 3 Ta_2O_5, 16 H_2O ou 4/3, 16 H_2O d'après Marignac (2), le pentaniobate 7 K_2O, 5 Ta_2O_5, 24 H_2O ou 7/5, 24 H_2O d'après Jander, Schulz et Ertel (3), (4), des sels de formule variable entre ces deux extrêmes, d'après Windmaisser (5).

Pour déterminer le nombre de tantalates de potassium hydratés possibles, les conditions de leur formation et leurs domaines de stabilité, nous avons tracé l'isotherme de 25° du système Ta_2O_5-K_2O-H_2O, non encore étudié, semble-t-il, et nous avons comparé les tantalates ainsi caractérisés avec ceux préparés par dissolution et recristallisation des produits de fusion. L'isotherme (*fig.*) permet de mettre en évidence neuf phases solides, toutes isomorphes de celles rencontrées dans l'étude du système Nb_2O_5-K_2O-H_2O (6) et nettement identifiées par leur spectre X : KOH, 2 H_2O, en équilibre avec les solutions HG 3 K_2O, Ta_2O_5, *n* H_2O, en équilibre avec les solutions GF 4 K_2O, 3 Ta_2O_5, 9 H_2O avec les solutions FE 13 K_2O, 10 Ta_2O_5, 40 H_2O, avec les solutions EB 7 K_2O, 5 Ta_2O_5, 32 H_2O avec les solutions DCC′ 2 K_2O, 3 Ta_2O_5 avec les solutions BA et Ta_2O_5 avec les solutions OA; deux phases solides, le métatantalate hydraté, 1/1 aq. et la phase appelée *d* (6) qui est un 4/3 ou un 7/5 moins hydraté, ne figurent pas sur le diagramme parce que nous ne pouvons pas encore préciser si elles correspondent à de véritables équilibres; on obtient l'un ou l'autre de ces sels ou plus souvent encore 13/10, 40 H_2O par action de l'alcool sur les autres tantalates basiques ou leurs solutions.

Contrairement aux niobates, tous les tantalates à l'exception du métatantalate hydraté peuvent être obtenus directement à partir de l'oxyde de tantale hydraté et de solutions de potasse.

Le sel le plus courant est le sel 4/3, 16 H_2O de Marignac, auquel nous attribuons, sous certaines réserves, la formule plus compliquée 13 K_2O, 10 Ta_2O_5, 40 H_2O, qui diffère analytiquement de moins de 1 % de la formule plus normale 4 K_2O, 3 Ta_2O_5, 12 H_2O, parce que l'étude thermogravi-

métrique exclut toute filiation entre lui et la phase $4K_2O$, $3Ta_2O_5$, $9H_2O$. Il se forme très facilement, soit en traitant l'oxyde Ta_2O_5 hydraté par une solution de potasse ($c < 30\ \%\ K_2O$), à chaud, et en refroidissant ensuite, soit en dissolvant, comme Marignac ([1]), le produit de fusion de l'oxyde Ta_2O_5 dans la potasse (12 g KOH, 4 g Ta_2O_5, 75 g H_2O), en évaporant de moitié et en faisant cristalliser à froid. L'expérience prouve que ce sel se dissout dans l'eau sans se décomposer bien qu'il ne soit pas à solubilité congruente. Sa solubilité est de 9 g environ dans 100 g d'eau; elle diminue en présence de potasse, mais augmente avec la température.



Le sel 4/3, $9H_2O$, qui n'est pas le sel de Marignac, apparaît comme phase solide stable en ajoutant dans une solution potassique de composition convenable, l'oxyde de tantale ou le sel 13/10, $40H_2O$ (ensembles dans l'angle ELF).

7/5, $32H_2O$ constitue le sel de fond lorsqu'on traite, à froid, l'oxyde de tantale ou le sel 13/10, $40H_2O$ par une solution potassique moins riche que la précédente. Une méthode de préparation plus sûre consiste à poursuivre l'évaporation de la solution ayant donné le 13/10, $40H_2O$ encore de moitié et à faire cristalliser à froid. C'est le tantalate le plus soluble : à 25°, 30 g dans 100 g d'eau. Il est toujours en équilibre métastable mais cet équilibre est d'une ténacité exceptionnelle.

L'orthotantalate hydraté s'obtient par dissolution, à chaud ou à froid, de Ta_2O_5 dans une solution saturée en potasse; comme Ta_2O_5 doit être hydraté pour se dissoudre, il est préférable d'opérer en présence de potasse en excès ou de remplacer l'oxyde par le sel 4/3, $9H_2O$.

Le tantalate acide donne un cliché de rayons X, contrairement au niobate acide, mais les solutions sont facilement colloïdales et l'oxyde Ta_2O_5

ne précipite pas; il en résulte que la composition des solutions semble très « basique » et le devient encore davantage lorsqu'on agite à chaud avant de passer à 25°.

On retrouve tous les tantalates isomorphes des niobates à l'exception du plus courant $7K_2O$, $6Nb_2O_5$, $25H_2O$.

Les nombreuses difficultés, déjà signalées à propos des niobates, sont encore augmentées : la méthode des « restes » est inapplicable à cause de la composition trop voisine des trois principaux tantalates basiques; la détermination des formules des sels par thermogravimétrie devient très délicate à cause de la difficulté de fixer quantitativement CO_2 après la décomposition des sels en métaniobate et oxyde de potasse et de l'instabilité des sels séparés de leurs solutions mères; à côté des équilibres stables qui s'établissent très lentement, on est souvent en présence d'équilibres métastables difficiles à distinguer des équilibres stables et, surtout, de faux équilibres. Nous avons ainsi rencontré le 13/10, 40 en équilibre avec des solutions contenant plus de 31,9 g % de K_2O (équilibres métastables : *voir* courbe), des solutions anormalement concentrées (20 g de Ta_2O_5 et 8 g de K_2O %) ou anormalement diluées (faux équilibres).

En résumé, on retrouve sept tantalates isomorphes des sept niobates mis en évidence dans l'étude du système Nb_2O_5-K_2O-H_2O. Seul le niobate $7K_2O$, $6Nb_2O_5$, $25H_2O$ ne trouve pas son équivalent. Les réserves faites à propos de certaines formules et en particulier à propos du sel $13K_2O$, $10Ta_2O_5$, $40H_2O$, ne pourront être levées qu'après une étude thermogravimétrique plus approfondie.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) R. ROHMER, *Traité de Chimie minérale* (PASCAL), XII, 1958, p. 603.
(2) C. MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.*, (4), 9, 1866, p. 249.
(3) G. JANDER et N. SCHULZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 144, 1925, p. 225.
(4) G. JANDER et D. ERTEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 1956, p. 139.
(5) P. WINDMAISSER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 248, 1941, p. 283.
(6) R. ROHMER et J. GUERCHAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 317.

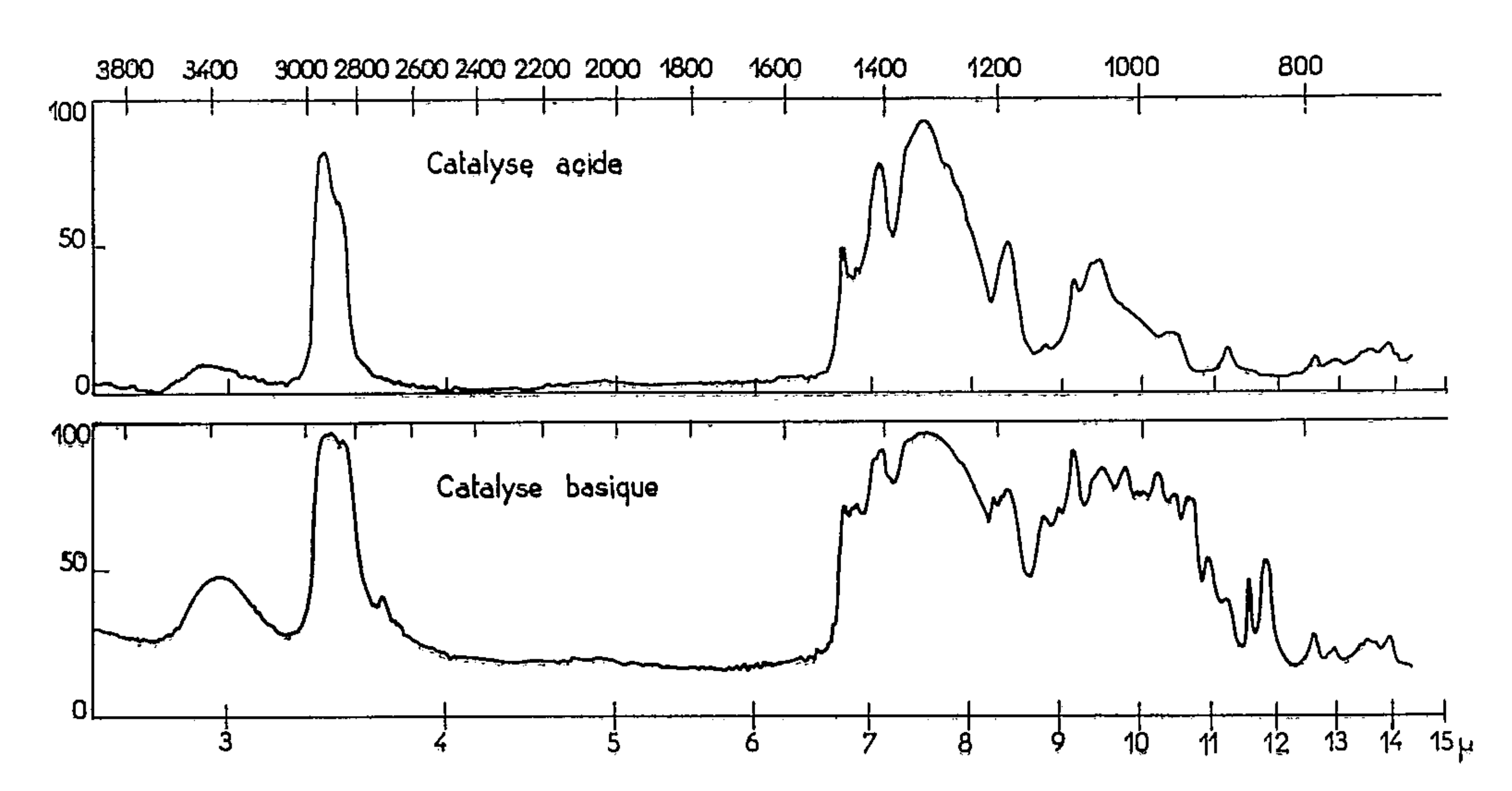
(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des butylboronates de butane-diol-1.4 suivant la nature du catalyseur d'estérification.* Note (*) de MM. **Vsevolod Karnojitzky**, **Samuel Kohn** et **Pierre Schneebeli**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des acides boroniques sur les diols peut conduire théoriquement soit à des chaînes de polyesters linéaires, soit à des cycles.

On ne relève guère de données bibliographiques au sujet des polyesters linéaires, par contre, on trouve des références relatives aux cycles stables de l'acide butyl et surtout de l'acide phénylboronique ([1]). Nous-mêmes avons constaté l'extrême facilité de formation de ces cycles dès la température ambiante; elle est prouvée par la séparation d'eau et le rendement presque quantitatif dans les cas des butylboronates de : éthylène-glycol, méthyl-3-pentane-diol-2.4, éthyl-2-hexane-diol-1.3. Le cas du butane-diol-1.4, susceptible de donner un cycle à sept éléments, s'est révélé particulièrement intéressant.

En effet, avec ce diol et l'acide butylboronique on peut obtenir, suivant les conditions expérimentales, un cycle ou de courtes chaînes linéaires.



1. *Estérification directe.* — L'estérification directe de l'acide butylboronique par le butane-diol-1.4 (ou par le tétraéthylène-glycol) à 140°C, à la pression atmosphérique, sous courant d'azote et en absence de catalyseurs, aboutit à la formation de courtes chaînes linéaires avec un degré de polycondensation de l'ordre de 5. (La structure linéaire du polyester obtenu est attestée par les données de l'analyse spectrale infrarouge.) La réaction d'estérification est limitée par celle de l'hydrolyse et de la déboronation.

Cette dernière réaction s'effectue suivant l'équation

$$\begin{array}{c} R + HOH \\ | \\ HO-B-OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} OH \\ | \\ HO-B-OH \end{array} + RH \quad (^{2})$$

Le polyester, contrairement aux cycles stables, s'hydrolyse presque immédiatement à la température ambiante au contact de l'humidité atmosphérique avec libération de l'acide butylboronique et du diol correspondant.

D'autre part, il n'est pas possible d'allonger les chaînes en élevant la température d'estérification en raison de la réaction de déboronation déjà importante à 180°C.

La déboronation est constatée par la présence du butane, détecté par l'analyse spectrale infrarouge dans le distillat d'estérification piégé à — 80°C.

2. *Transestérification.* — N'ayant obtenu que des chaînes courtes par la méthode d'estérification directe, nous avons essayé de nous placer dans les conditions permettant d'éviter les réactions secondaires. La méthode de transestérification (déplacement d'un alcool dans un ester par un autre alcool) a été choisie car elle ne comporte pas de formation d'eau et peut s'accomplir à une température beaucoup plus basse.

Cette réaction a été effectuée par l'action de butane-diol-1.4 sur le butylboronate de butyle dont la synthèse est décrite dans la littérature [3]. L'opération a été conduite sous vide de 1 mm Hg et à la température de 50°C, conditions suffisantes pour permettre l'élimination du butanol au fur et à mesure de sa formation ($É_{760}$ 118°C).

Suivant la nature acide ou basique du catalyseur utilisé à la concentration de 3 °/₀₀ l'analyse spectrale infrarouge indique que :

1° La transestérification en milieu alcalin (sodium métallique) a donné lieu à la formation d'un cycle.

2° En milieu acide (acide *p*-toluène-sulfonique) on obtient de courtes chaînes linéaires.

On a là un exemple de l'orientation d'une réaction d'estérification par le choix d'un catalyseur. Cette orientation de la réaction n'est pas aussi générale qu'on pourrait espérer et semble être limitée à des cycles relativement peu stables comme celui à sept éléments.

En effet, en effectuant la transestérification de butylboronate de butyle par le méthyl-3-pentane-diol-2.4 (diol susceptible de conduire à un cycle stable à six éléments) en milieu acide (acide *p*-toluène-sulfonique à la concentration de 3 °/₀₀), on obtient, non pas comme dans le cas précédent, de courtes chaînes linéaires, mais le cycle identique à celui obtenu par estérification directe de ce diol par l'acide butylboronique.

Remarques concernant les spectres infrarouges. — L'ester butylboronique du butane-diol-1.4, préparé par estérification directe ou par transestéri-

fication en milieu acide, possède deux bandes d'absorption caractéristiques de la liaison ester boronique :

1° La bande de 1335 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence ν(B — O) (4).

2° La bande de 1060 cm^{-1} environ correspondant probablement à la vibration de valence ν(O—C).

Par contre, le spectre de l'ester obtenu par transestérification en présence de sodium renferme, en outre des bandes ci-dessus, de très fines bandes dans la région de 8 à 13 μ.

Ces faits prouvent la différence de structure entre ces deux types d'esters.

Les bandes fines sont caractéristiques des structures cycliques (spectres des esters boroniques cycliques connus tels que :

le butylboronate d'éthylène-glycol;

le butylboronate de méthyl-3-pentane-diol-2.4).

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) J. Sugihara et C. Bowman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2443.

(2) M. Lappert, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 994.

(3) P. Brindley, W. Gerrard et M. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2956.

(4) C. Bellamy, W. Gerrard et M. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2412.

(*O.N.E.R.A., Direction des Matériaux,
Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un comportement particulier de certains alcools tertiaires vis-à-vis des agents alcoylants.* Note de
MM. **Jean-Albert Gautier**, **Marcel Miocque** et **Michel Duchon d'Engenières**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'alcoylation par le chloro-1 bromo-3 propane de la fonction acétylénique vrai du méthylpentynol a été réalisée sélectivement par emploi de NH_2Li dans l'ammoniac liquide sans blocage du OH alcoolique. Les amidures de sodium et potassium, en revanche, entraînent une déshydrohalogénation du chlorobromopropane, excluant toute autre réaction.

Au cours de recherches sur les carbinols tertiaires acétyléniques, nous avons été amenés à préparer, en vue de substitutions ultérieures, un carbinol ω-halogéné, de formule

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C{\equiv}C-(CH_2)_3-Cl \\ OH \end{matrix}$$

Nous avons, à l'occasion de cette synthèse, observé certaines anomalies dans la réactivité de la fonction alcool tertiaire, au sein de l'ammoniac liquide.

La synthèse de ce composé repose sur une alcoylation sélective de la fonction acétylénique vrai du méthyl-3 pentyn-1 ol-3, par le chlorobromopropane dont l'atome de chlore est pratiquement inerte dans l'ammoniac liquide :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C{\equiv}CH \\ OH \end{matrix} + \underset{(I)}{Br-(CH_2)_3Cl} \xrightarrow{NH_2Li} \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C{\equiv}C-(CH_2)_3Cl \\ OH \end{matrix}$$

On devait prévoir *a priori* une compétition entre les deux hydrogènes mobiles, alcoolique et acétylénique. Effectivement, si l'on met en présence dans l'ammoniac liquide une mole de méthylpentynol, une mole d'amidure de lithium et une mole de chlorobromopropane, on récupère, en fin de réaction, l'alcool inaltéré. Si au contraire on double la proportion d'amidure de lithium, la réaction conduit au composé attendu avec un rendement de 47,5 %. Si l'on remplace, enfin, le lithium par du sodium ou du potassium, on ne peut, quelles que soient les proportions des réactifs, obtenir le dérivé chloroalcoylé.

Nous interprétons ainsi ces différences :

1° La première molécule d'amidure affecte la fonction alcool (II A) et l'alcoolate formé ne subit pas l'alcoylation : nous avons, dans le but de fixer le caractère de généralité de cette anomalie, préparé du tertiobutylate de lithium dans l'ammoniac liquide, et constaté qu'il ne conduisait pas non plus, en présence d'halogénures d'alcoyle, à l'éther-oxyde prévu.

2° En revanche, en présence de deux molécules d'amidure, la fonction alcool et la fonction acétylénique sont lithiées successivement (II A et B) et seule cette dernière subit l'alcoylation.

On observe donc une réactivité préférentielle du OH, plus acide vis-à-vis de l'amidure, et tout se passe ensuite comme si l'alcoolate lithien restait inerte (schéma II C).

$$(CH_3)(C_2H_5)C(OH)-C{\equiv}CH \xrightarrow[(A)]{NH_2Li} (CH_3)(C_2H_5)C(OLi)-C{\equiv}CH \xrightarrow[(B)]{NH_2Li} (CH_3)(C_2H_5)C(OLi)-C{\equiv}C-Li$$

$$\xrightarrow[(C)]{Br(CH_2)_3Cl} (CH_3)(C_2H_5)C(OLi)-C{\equiv}C-(CH_2)_3-Cl$$

(II)

Pourtant la réalité est plus complexe, et nous avons pu mettre en évidence, au cours de la réaction des amidures alcalins avec le chlorobromopropane une réaction de déshydrohalogénation, conduisant au chlorure d'allyle que nous avons identifié sous forme de son dérivé dibromé :

$$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-Br \xrightarrow{R_3{\equiv}C-OMe} Cl-CH_2-CH{=}CH_2.$$

Cette réaction est bien due à la fonction alcoolate, puisqu'elle se déroule également si l'on oppose butanol tertiaire, amidure alcalin et chlorobromopropane. Son rendement est pratiquement quantitatif si l'on utilise les amidures de sodium et potassium, mais il est beaucoup plus faible avec l'amidure de lithium [environ 30 % lors de la réaction du type (I)]. Des réactions d'élimination de ce type ont d'ailleurs été observées par B. Tchoubar et coll. (1) dans des conditions quelque peu différentes.

Le déroulement de la réaction (II) n'est donc possible qu'en présence de l'amidure de lithium qui laisse une fraction appréciable de chlorobromopropane disponible pour l'alcoylation ultérieure de la fonction acétylénique vrai. L'échec observé lors de l'emploi des amidures de sodium et potassium est imputable à la disparition complète du dérivé chlorobromé, transformé en chlorure d'allyle, inactif.

Il ressort de ce qui précède deux observations imprévues :

1° avec l'amidure de lithium, un blocage partiel de la fonction alcool tertiaire, à l'état d'alcoolate lithien, relativement peu actif dans les réactions de déshydrohalogénation : nous avons pu ainsi faire réagir sélectivement la fonction acétylénique vrai, sans qu'il soit besoin de recourir au blocage par un réactif auxiliaire tel que le dihydropyranne (2);

2° avec les amidures de sodium et de potassium un comportement très différent de la fonction alcoolate alcalin qui se montre, au contraire, très réactive et élimine une molécule de BrH de l'halogénure d'alcoyle.

Enfin, en aucun cas on n'observe d'éthérification de l'hydroxyle.

Nous étudions actuellement l'extension de ces premières données expérimentales à d'autres types d'alcools.

(1) B. TCHOUBAR et M. VERRIER, *Bull.*, 1960, p. 2151.
(2) J. M. CONIA, *Bull.*, 1955, p. 1449.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Conditions paléogéographiques de formation de la minette lorraine.* Note (*) de M. **Louis Bubenicek**, transmise par M. Marcel Roubault.

L'analyse sédimentologique des formations ferrifères de l'Aalénien de Lorraine permet de conclure que les minerais se sont déposés le long du littoral dans la zone d'agitation de l'eau due aux vagues. La formation des couches apparaît liée à la phase régressive des oscillations marines.

L'étude pétrographique détaillée des minerais de l'Aalénien de Lorraine permet de la faire part des phénomènes postérieurs au dépôt, d'ordre diagénétique, qui ont contribué à donner à la minette sa physionomie actuelle. Ces phénomènes consistent essentiellement en un concrétionnement de la calcite constitutive des débris de coquilles ([1]) et en la réduction du fer qui apparaît d'abord sous forme de chlorites ([2]), puis de sidérose, plus rarement de pyrite.

Par delà ces transformations, le stade initial qu'on peut parfois observer, toujours reconstituer, est un sable induré bien calibré, constitué d'oolithes, de grains de quartz et de débris de coquilles. Il s'agit d'arénites ([3]). Le fer y serait sous sa forme oxydée dans la limonite constitutive des oolithes. La structure de ces arénites est, de manière caractéristique, la stratification entrecroisée.

Que ce soit dans les formations actuelles, ou dans les dépôts anciens, les sables marins présentant une structure en stratification entrecroisée peuvent être rapportés aux dépôts de plage dans la zone d'agitation de l'eau par les vagues ([4]), ([5]). De tels dépôts ont été signalés à plus grande profondeur, mais il s'agit toujours de formations de très faible extension; elles ne constituent alors que des anomalies locales ([4]), ([5]).

Les faits précédemment énoncés permettent de penser que la minette lorraine s'est déposée dans des conditions analogues. Ceci est confirmé par l'étude du passage latéral du minerai aux roches stériles. Vers les zones topographiquement plus élevées, et ce, surtout le long du littoral, les arénites minéralisées passent à des arénites plus grossières, coquillères, qui marquent l'extrême limite des dépôts. Ceux-ci sont ensuite tronqués par une surface de stratification présentant des figures indubitables d'exondation, tout au moins temporaire. Localement, cette surface n'apparaît que sur des roches riches en galets, argileuses et constituées essentiellement de minerai remanié. Vers les zones marines plus profondes, l'arénite minéralisée passe latéralement et progressivement à des roches contenant des argiles; plus on s'éloigne vers le large plus la dimension des grains enrobés dans le ciment argileux diminue, et plus la proportion de ce ciment augmente. Les figures structurales qui apparaissent sont celles de dépôts en milieu progressivement moins agité par l'eau, et en particulier,

des litages horizontaux ultérieurement déformés par le brassage d'animaux fouisseurs : ces traces confirment la nature oxydante de l'eau sur le fond, ainsi qu'une grande abondance de matière organique. Les arénites, par contre, ne montrent pas de telles figures : leur zone de dépôt coïncide en fait avec la bande où s'écrasent violemment les vagues.

Ces différents termes qu'on observe en passage latéral à partir du minerai, et qui se rapportent à ce qu'on sait des dépôts littoraux actuels (4), (5), sont également distribués de manière remarquable en séquences verticales. Ces séquences débutent par des dépôts fins argileux puis progressivement passent à l'arénite minéralisée. Ce minerai est souvent recouvert par une arénite coquillère grossière, puis parfois par ces conglomérats argileux caractéristiques de bourrelets de plage (6). La séquence est limitée au toit par une surface de stratification. La nature détritique des sédiments et la polarisation de la séquence permet de la caractériser comme négative (7).

La formation de telles séquences ne peut s'expliquer que par une régression qui amène, en un point donné, des dépôts plus grossiers et donc plus littoraux sur des sédiments plus fins antérieurement déposés.

L'analyse de la série aalénienne conduit à compter environ 12 séquences négatives contenant chacune localement une couche minéralisée.

Les transgressions intermédiaires n'ont apporté que peu de dépôts, à l'exception de remaniements à la base des séquences, et quelques successions locales positives, dans les zones d'extrême transgression ou régression.

Ce mode de formation de la minette pose à nouveau le problème des isochrones : en effet, à un moment donné, les divers faciès se sont élaborés sur un fond marin. La distribution en couches n'est que le résultat d'une variation de ce niveau. Aucun critère lithologique ne peut, dans ces formations littorales, être considéré comme repère-temps.

(*) Séance du 7 août 1961.

(1) L. BUBENICEK, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 153.
(2) L. BUBENICEK, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 765.
(3) L. BUBENICEK, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1371.
(4) W. H. TWENHOFEL, *Principles of sedimentation*, 1 vol, Mac Graw Hill, New-York, 2e éd., 1950, p. 675.
(5) F. J. PETTIJOHN, *Sedimentary rocks*, 1 vol., Harpers and Brothers, New-York, 2e éd., 1956, p. 718.
(6) A. GUILCHER, *Morphologie littorale et sous-marine*, 1 vol., Presses universitaires de France, 1954, 210 pages.
(7) A. BERNARD et L. BUBENICEK, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3353.

GÉOPHYSIQUE. — *Ambiguïté de la relation entre la densité électronique maximale de l'ionosphère et l'activité solaire.* Note (*) de M. **Rudolf Eyfrig**, présentée par M. Jean Coulomb.

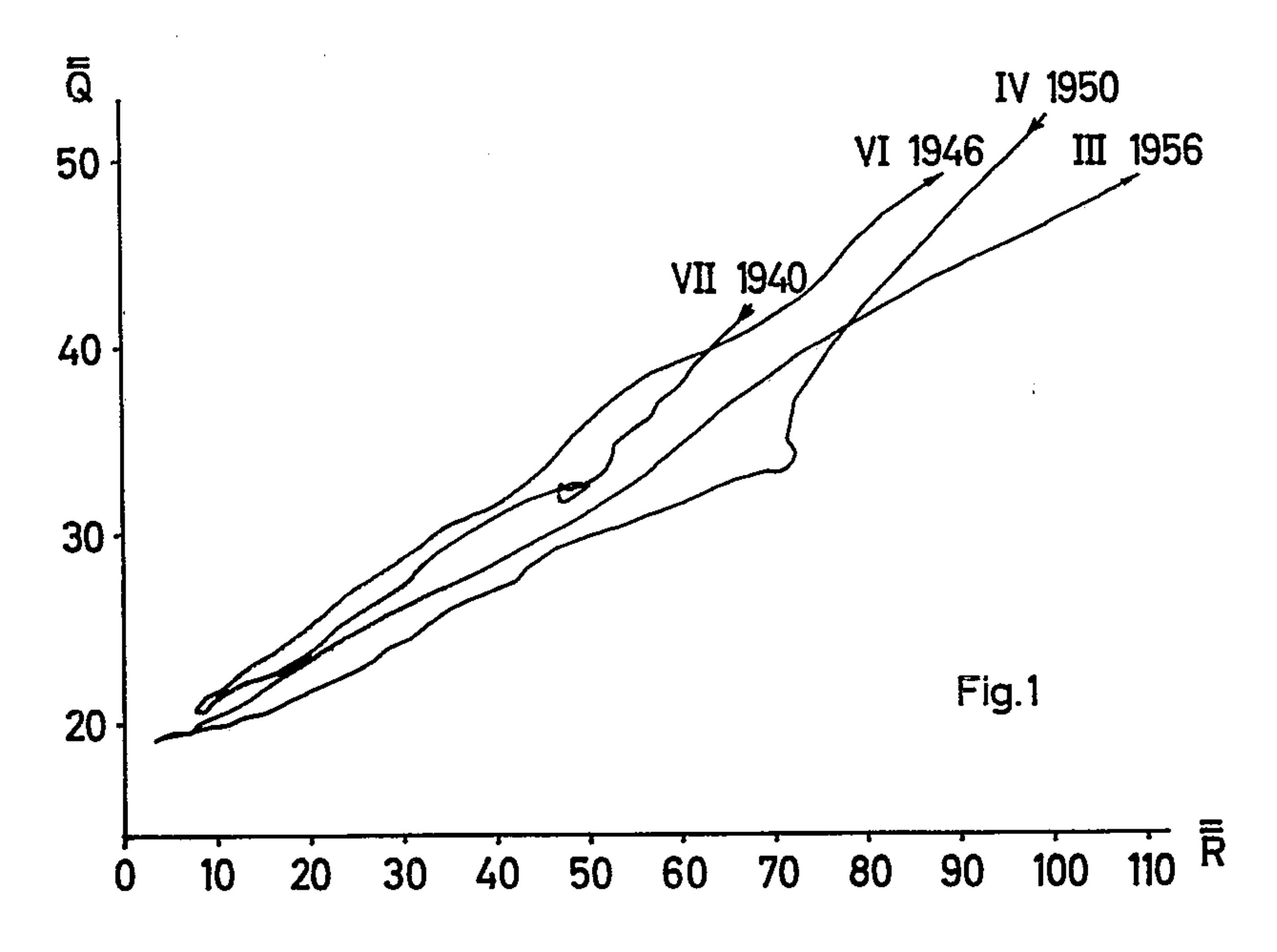
Plusieurs auteurs ont constaté que l'activité solaire mesurée par le nombre des taches, R, et l'ionisation des couches ionosphériques sont étroitement liées (1), (2), (3). Des expressions numériques ont été données, en particulier pour les couches E (2), F_1 et F_2 (3). On a aussi constaté que les relations ne sont plus les mêmes pour des valeurs élevées de R; il se produit alors un effet de saturation de l'ionisation. Par contre on a prétendu que la relation était nette pour les faibles valeurs de R.

Or, récemment Naismith (4) a trouvé que depuis 1944 l'ionisation de la couche E observée au minimum de l'activité solaire a subi une diminution de plus de 10 %. Nous constatons un effet analogue pour la couche la plus fortement ionisée, F_2.

A cet égard nous utilisons les valeurs caractéristiques Q introduites par Rawer (5). $\overline{Q}$ est proportionnel à la moyenne mensuelle de l'ionisation maximale, soit

$$\overline{Q} = \frac{1}{24} \sum_{t=0}^{23} \overline{f_0 F_2(t)}^2,$$

où $\overline{f_0 F_2(t)}$ est la médiane mensuelle des fréquences critiques mesurées à l'heure t. Cette valeur se distingue de l'indice I_{F_2} de Minnis (6), par l'emploi



de l'ensemble des observations. (I_{F_2} est uniquement basé sur les observations à midi local.)

Une relation très étroite est obtenue ([3]) entre les valeurs adoucies, $\overline{\overline{Q}}$ et $\overline{\overline{R}}$, qui sont obtenues à partir des valeurs mensuelles $\overline{Q}$ et $\overline{R}$ comme moyennes glissantes sur un an. Notre test a été effectué à l'aide des observations ionosphériques de Kochel et Fribourg et des nombres R de Zürich. La figure 1 montre les résultats obtenus entre juillet 1940 et juillet 1946 d'une part et entre juillet 1950 et mars 1956 d'autre part. On remarque une différence systématique, l'ionisation durant la deuxième période étant inférieure de 13 % en moyenne. On voit aussi que la branche descendante est différente de la branche ascendante; elle se trouve au-dessous pour les petites valeurs de $\overline{\overline{Q}}$, mais au-dessus à partir de $\overline{\overline{Q}} = 40$. Dans les deux cycles apparaît enfin une discontinuité de la pente, pour $Q = 33$ assez exactement. Malgré ces différences la valeur de $\overline{\overline{Q}}$ extrapolée pour $\overline{\overline{R}} = 0$ est la même en 1944 et 1954, savoir $\overline{\overline{Q}}_0 = 18$.

Nous pouvons approximer les courbes par des droites

$$\overline{\overline{Q}} = a + b\overline{\overline{R}};$$

pour une comparaison avec les publications antérieures ([3]) les coefficients correspondants sont donnés par le tableau suivant :

Cycle 17/18.	*a*.	*b*.	Cycle 18/19.	*a*.	*b*.
VII (1940) ÷ V (1941)...	8	0,503	IV (1950) ÷ VII (1951)...	− 9	0,613
VI (1941) ÷ II (1944)...	18,2	0,298	VIII (1951) ÷ IV (1954)...	17,9	0,228
III (1944) ÷ VI (1946)...	18,0	0,352	V (1954) ÷ III (1956)...	18,0	0,283

Il est encore difficile d'expliquer ces phénomènes. Le fait que la différence relative est la même que celle trouvée par Naismith pour la couche E, ainsi que l'invariance des points caractéristiques sur l'axe des $\overline{\overline{Q}}$, pourraient faire croire que la détermination des nombres R n'a pas été invariable durant les derniers vingt ans. Si cette éventualité (qui sera vraisemblablement contestée par les spécialistes des observations solaires) n'est pas retenue il restera deux solutions : soit que le rayonnement solaire X et ultraviolet produisant l'ionisation ionosphérique comporte, outre la composante fonction de $\overline{\overline{R}}$, une composante à longue période (22 ans par exemple) ou une composante séculaire, soit que la constitution de l'atmosphère soit lentement variable, la température étant croissante. Des conclusions analogues ont d'ailleurs été obtenues dans un domaine très différent par Schack ([7]), qui suppose que l'augmentation séculaire de la température moyenne terrestre est due à un rayonnement lentement croissant venant de l'extérieur.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) C. A. ALLEN, *J. Geophys. Research*, 53, 1948, p. 433.

(2) E. HARNISCHMACHER, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1301.

(3) R. GALLET et K. RAWER, *Ann. Géophys.*, 6, 1950, p. 104.

(4) R. NAISMITH, C. BERAN et A. SMITH, *J. Atmosph. Terr. Phys.*, 21, 1961, p. 167.

(5) K. RAWER, *Revue Scientifique*, 85, 1947, p. 234.

(6) M. MINNIS et H. BAZZARD, *J. Atmosph. Terr. Phys.*, 14, 1959, p. 213; 18, 1960, p. 297.

(7) A. SCHACK, *Umschau*, 13, 1961, p. 411.

(*Ionosphären-Institut* D. B. P., *Vieux-Brisach*, *Allemagne*.)

SÉISMOLOGIE. — *Sur les ondes longitudinales de séismes artificiels en Europe occidentale.* Note (*) de M. Mansur Ahmed Choudhury, présentée par M. Jean Coulomb.

Les observations relatives à deux séismes artificiels donnent, pour les ondes Pn, une vitesse voisine de 8,1 km/s et indiquent une légère remontée, vers le Sud, de la surface de Mohorovičič; elles permettent, en outre, de distinguer trois ondes propagées dans la croûte terrestre, avec des vitesses respectives de 5,9, 5,7 et 5,3 km/s.

Les expériences séismologiques par grandes explosions sont déjà nombreuses en Europe occidentale, mais les observations obtenues par toutes ces expériences, sauf celles d'Haslach et d'Héligoland, se limitent à des distances courtes par rapport au domaine des séismes proches. Elles fournissent très peu de données sur les phases caractéristiques des séismes proches aux distances relativement grandes.

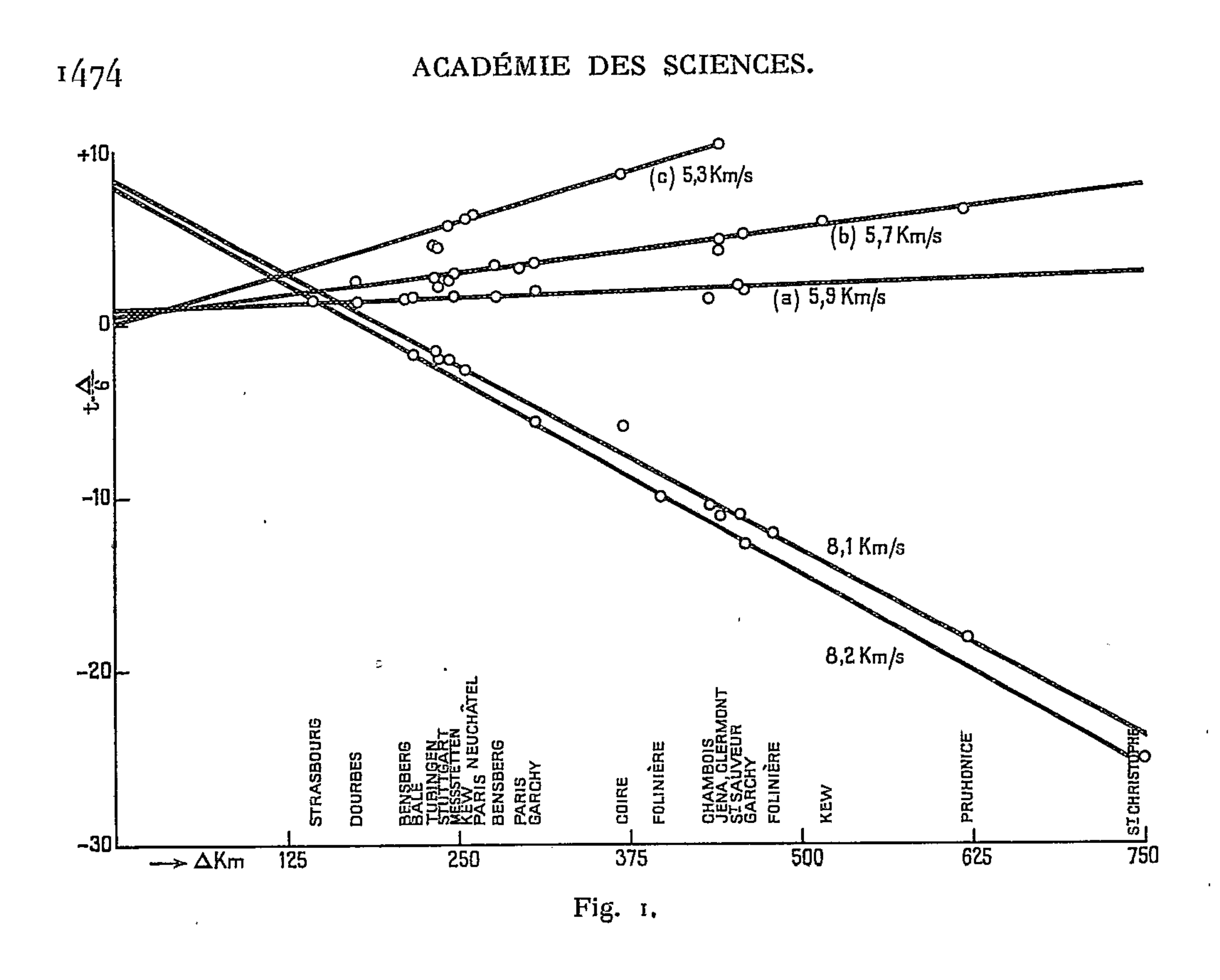
L'effondrement du 16 janvier 1959, dans la mine de fer de Roncourt (Moselle) ([1]), et la destruction d'une épave de navire au large de la Belgique, le 9 septembre 1959, ont par contre été enregistrés bien au-delà de 700 km. Les coordonnées (51° 25′ N; 3° 15′ E) et l'heure de l'explosion (14 h 06 m 46,2 s) du 9 septembre ont été fournies par le Service Séismologique de l'Observatoire Royal de Belgique et publiées par le Bureau Central International de Séismologie. Les coordonnées (49° 12,6′ N; 6° 01,9′ E) de la mine de Roncourt sont données par le B.C.I.S. L'heure de l'effondrement a été déterminée en comparant les observations à celles du 9 septembre, ainsi que par la relation

$$T_s - T_p = t_p \frac{V_p - V_s}{V_s},$$

où T_s et T_p sont les temps lus des ondes Sg et Pg, t_p étant la durée de propagation des ondes Pg. Les deux déterminations donnent la même heure : 16 h 08 m 16,4 s.

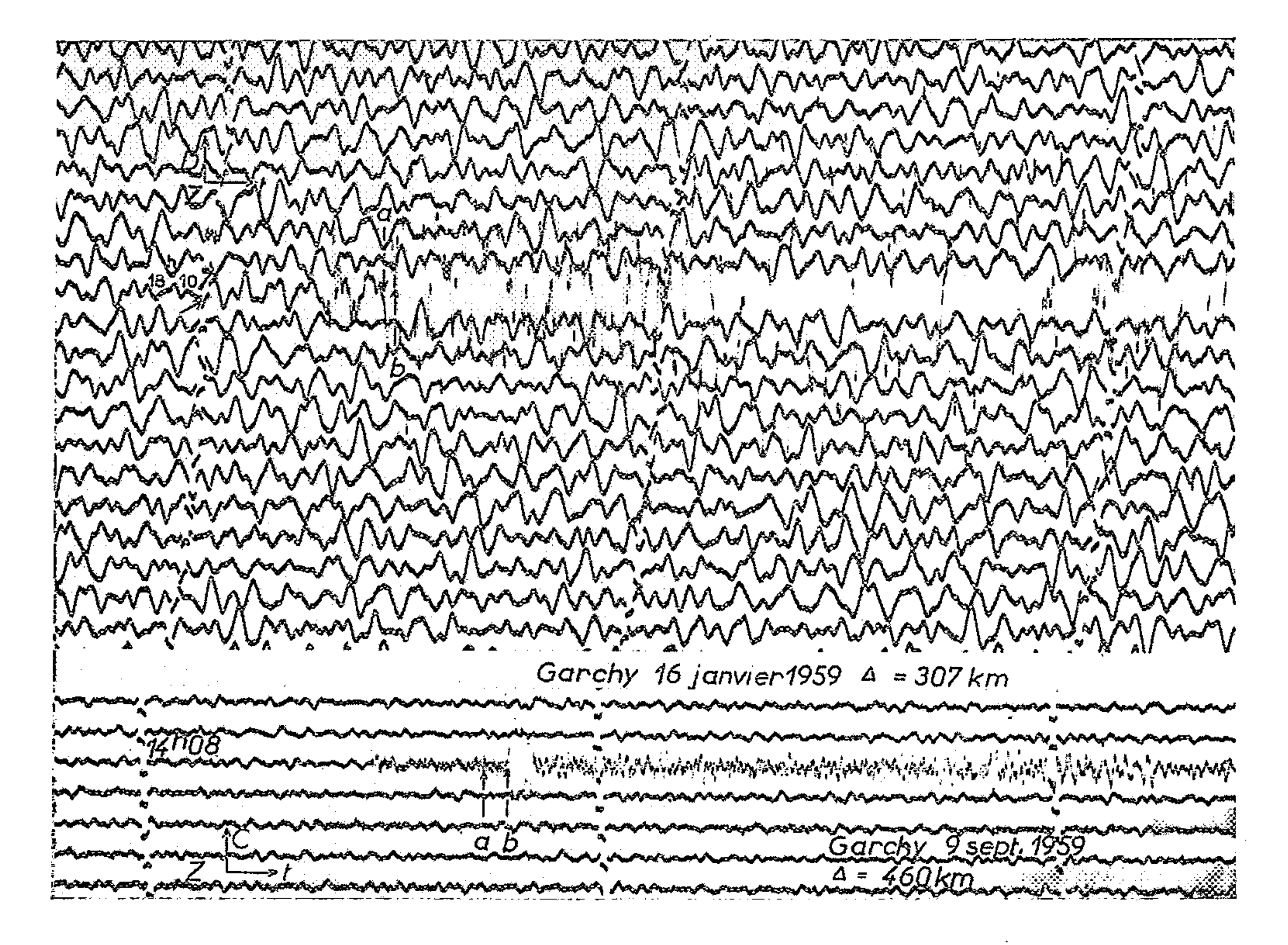
La figure 1 montre les hodochrones réduites des ondes longitudinales. Les principaux résultats qu'on en déduit sont les suivants.

1. Les observations relatives aux ondes Pn s'alignent sur deux droites de pentes légèrement différentes : les données concernant les stations situées dans une direction voisine de l'Est-Ouest présentent de petits retards par rapport aux données des stations situées approximativement vers le Sud. Les premières se trouvent autour d'une droite définissant une vitesse de 8,1 km/s, tandis que les données provenant des stations situées vers le Sud s'alignent sur une droite donnant une vitesse de 8,2 km/s. On peut évidemment tenter de tracer une droite moyenne représentant l'ensemble des observations, mais cela ne paraît pas justifié si l'on considère que, pour la plupart des observations, l'erreur de mesure est inférieure à 1/4 de seconde; les différences constatées entre les durées de propagation



+10
0
-10
-20
-30
$t-\frac{\Delta}{6}$
(c) 5,3 Km/s
(b) 5,7 Km/s
(a) 5,9 Km/s
8,1 Km/s
8,2 Km/s
STRASBOURG
DOURBES
BENSBERG
BÂLE
TÜBINGEN
STUTTGART
MESSSTETTEN
KEW
PARIS NEUCHÂTEL
BENSBERG
PARIS
GARCHY
COIRE
FOLINIÈRE
CHAMBOIS
JENA CLERMONT
St SAUVEUR
GARCHY
FOLINIÈRE
KEW
PRUHONICE
St CHRISTOPHE
ΔKm
125
250
375
500
625
750

Fig. 1.



Garchy 16 janvier 1959 Δ = 307 km
14h08
a b
Garchy 9 sept. 1959
Δ = 460 km

Fig. 2.

sont donc réelles. Les données des stations situées à l'Est de l'origine s'alignent sur la même droite que celles des stations situées à l'Ouest, à l'erreur de mesure près : la surface de Mohorovičić ne présenterait donc pas de pente sensible suivant la direction Est-Ouest et la valeur de 8,1 km/s serait assez proche de la vitesse vraie des ondes Pn.

Par contre, il est probable que la vitesse 8,2 km/s est une vitesse apparente; la surface de Mohorovičić présenterait une légère remontée vers le Sud.

Les ordonnées à l'origine des deux droites sont d'environ 8,0 s pour l'une (8,2 km/s) et 8,4 s pour l'autre (8,1 km/s).

2. On peut distinguer trois groupes d'ondes [marquées (*a*), (*b*) et (*c*)] qui suivent les ondes Pn. Ces ondes se propagent, ainsi qu'il est indiqué dans la figure 1, avec des vitesses respectives de 5,9, 5,7 et 5,3 km/s environ. D'une façon générale, la phase (*a*) est la plus faible. Elle est presque imperceptible au-delà de 500 km dans le cas de l'explosion où la fréquence apparente est relativement grande. La figure 2 illustre ces remarques d'après les enregistrements de Garchy. La phase (*b*), par contre, reste importante même aux grandes distances. A Průhonice ($\Delta = 621$ km) la phase (*a*) est complètement absente mais la phase (*b*) est nette. Les observations concernant la phase (*c*) sont peu nombreuses; mais, quand elle existe, cette phase est très nette et, dans certains cas, elle est la seule visible.

Si la phase (*a*) correspondait à Pg, il faudrait admettre que la vitesse dans le granite situé sous les plaines est inférieure à celle qu'on a trouvée dans les régions alpines (6,07 km/s) ([2]). Mais on peut également penser que l'amplitude des ondes Pg reste inférieure à l'oscillation persistant après Pn. Cette deuxième hypothèse pourrait trouver un appui dans le fait que le toit du socle en Europe occidentale est extrêmement ondulé, ce qui peut produire des diffractions successives affaiblissant ainsi les ondes Pg. La faible amplitude de la phase observée (*a*) pourrait également s'expliquer par l'ondulation de la surface. L'ordonnée à l'origine de cette phase est d'environ 0,8 s. La phase (*b*) correspond très probablement au permien. Sa grande amplitude pourrait indiquer que le toit de cette couche est moins accidenté, son ordonnée à l'origine est de 0,6 s. La phase (*c*) représenterait une couche sédimentaire dont le toit est près de la surface, ainsi que l'indique son ordonnée à l'origine presque nulle.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

([1]) E. PETERSCHMITT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3728.

([2]) P. TARDI, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1114.

(*Institut de Physique du Globe, Paris.*)

RADIOACTIVITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Répartition granulométrique de la radioactivité des aérosols naturels.* Note de MM. **Jean Bricard**, **Jacques Pradel** et **André Renoux**, présentée par M. Francis Perrin.

On indique la répartition granulométrique de la radioactivité des aérosols naturels dans le domaine submicronique obtenue au cours d'une série de mesures effectuées en plein air, et l'on met en évidence une catégorie de particules électriquement neutres, de mêmes dimensions que les gros ions moyens, fixant environ le tiers de la radioactivité de l'air.

Au cours d'un précédent travail (1), en nous limitant aux dérivés du radon, nous avons montré que les petits ions radioactifs sont pratiquement constitués par RaA, et que leur concentration moyenne (soit n_A) est de $1{,}5.10^{-4}$ atome de RaA par centimètre cube d'air, ce qui représente normalement 7,5 à 15 % de la teneur totale de l'air en RaA, le reste (soit $\mathcal{N}_A$) étant compris entre $8{,}5.10^{-4}$ et $1{,}85.10^{-3}$ atome RaA/cm^3 et fixé sur les autres particules présentes. Pour obtenir ces résultats, nous avons supposé que tous les atomes RaA dérivés du radon possèdent une charge unitaire positive, et négligé parmi eux l'existence éventuelle d'une fraction d'atomes RaA électriquement neutres, pouvant atteindre jusqu'à 17 % d'après certains auteurs (2), qu'il serait facile d'introduire dans les calculs si elle était confirmée par des mesures actuellement en cours.

Pour étudier la répartition granulométrique de la radioactivité de ces particules, nous avons procédé de la façon suivante :

Au cours d'une première série de mesures, les prélèvements étant effectués à Fontenay-aux-Roses à 15 m au-dessus du sol, l'air à étudier traverse d'abord un tube A fixant complètement les gros ions moyens (mobilité supérieure ou égale à 10^{-3} cm/s/V/cm) et bien entendu les petits ions, un ioniseur (tube de 10 cm de longueur muni d'une électrode axiale de 5 cm de longueur et 0,5 mm de diamètre portée à un potentiel de 10 000 V pouvant être positif ou négatif) (3), (4), un tube B identique à A et de même pouvoir d'arrêt, et enfin un filtre papier contre arsines (5). Les deux électrodes et le papier filtre sont étudiés simultanément par comptages α sur trois ensembles de comptages différents après un prélèvement de 1 h 30 mn, avec une erreur de 10 à 15 % suivant l'activité des prélèvements; la captation par l'électrode B se produit quel que soit son signe, pourvu qu'il soit différent de celui de l'ioniseur.

En soustrayant l'activité due aux petits ions présents parmi les gros captés par le tube A, on trouve les ordres de grandeur moyens suivants, pour la répartition relative de l'activité fixée simultanément par les trois capteurs ci-dessus :

Tube A.	Tube B.	Papier.
24%	52%	24%

D'après ces résultats, qui précisent ceux que nous avons signalés précédemment [1], 2,0 à $4,4.10^{-4}$ atome RaA par centimètre cube d'air (soit N_A) se trouvent fixés sur des particules portant une charge unitaire positive, dont la mobilité est la même que celle des gros ions moyens, et que nous avons assimilées à des noyaux de condensation initialement neutres ayant capté un petit ion RaA. Les 24 % fixés sur le papier, en nombre sensiblement égal à celui des gros ions, sont attribuables à des particules de dimensions comprises entre 0,2 et 1 μ qui échappent à la précipitation électrostatique [3], et peuvent être assimilées à des gouttes de brume.

On peut attribuer une fraction au moins des particules captées par le tube B à la fixation d'atomes RaA sur des gros ions ordinaires négatifs, donnant naissance à des noyaux de condensation radioactifs neutres. Nous avons précisé cette fraction en utilisant simultanément le système ci-dessus (système I) et le système II constitué par un tube A′ identique à A et fonctionnant dans les mêmes conditions, une batterie de diffusion [6] de 800 éléments de 0,06 cm d'épaisseur, 10 cm de largeur et 35 cm de longueur, un ioniseur et un tube B′ identique à B. La durée de séjour de l'air à l'intérieur de la batterie étant de l'ordre de 30 à 50 s, afin d'éviter les perturbations pouvant résulter de la désintégration des produits du radon et du radon lui-même, nous avons opéré des prélèvements de 24 h et effectué nos comptages sur les dérivés du thorium. En fait, l'étude des décroissances montre que les rapports des activités entre les différentes électrodes sont sensiblement constants en fonction du temps depuis l'arrêt du prélèvement, ce qui montre que nos mesures sont également valables pour les dérivés du radon.

Pour étalonner le pouvoir d'arrêt de la batterie, compris entre 75 et 90 % dans nos expériences, nous comparons simultanément les activités captées sous forme de gros ions moyens radioactifs, directement dans l'air et après traversée de celle-ci pour un débit donné, ce qui correspond, étant donné les caractéristiques de la batterie, à un coefficient de diffusion moyen des gros ions compris suivant les conditions météorologiques entre $4,5.10^{-5}$ cm²/s et 9.10^{-5} cm²/s, soit à une mobilité moyenne de l'ordre de $1,.910^{-3}$ cm/s/V/cm à $3,8.10^{-3}$ cm/s/V/cm, en bon accord avec des résultats obtenus précédemment par l'un de nous dans des conditions identiques [7].

En comparant les activités captées en B et B′, compte tenu du pouvoir d'arrêt de la batterie, on trouve que la fraction de particules neutres radioactives, dont le coefficient de diffusion est du même ordre que celui des gros ions moyens, est de l'ordre de 60 % de l'ensemble des particules fixées par B. Ces expériences montrent ainsi l'existence de noyaux de condensation radioactifs électriquement neutres, qui ne paraissent pas avoir été signalés jusqu'ici, présents normalement dans l'air à raison de $2,6.10^{-4}$ à $5,7.10^{-4}$ atome RaA par centimètre cube d'air (soit N_{0A}). Le reste

des particules fixées par le tube B correspond à des dimensions supérieures (poussières, gros ions de Langevin).

Nous pensons que ces noyaux radioactifs neutres se forment initialement par fixation des petits ions radioactifs sur les gros ions négatifs (réaction primaire) à raison de $n_A \beta N$ par seconde, β désignant le coefficient de fixation des petits ions ordinaires, ou des petits ions radioactifs, sur les gros ions ordinaires de signe contraire et de concentration N; ils apparaissent aussi par neutralisation de gros ions radioactifs par les petits ions et disparaissent par fixation de petits ions (réactions secondaires).

Si au cours d'une première approximation, que nous nous proposons de préciser par la suite, nous ne tenons pas compte des réactions secondaires, et si nous attribuons la disparition de gros ions radioactifs uniquement à leur désintégration, on écrira :

$$\frac{dN_{0A}}{dt} = n_A \beta N - \lambda_A N_{0A}$$

et l'on obtiendra une expression de forme semblable pour N_A.

En écrivant qu'il y a équilibre

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_{0A}}{dt} = 0$$

et en admettant une constitution ionique moyenne de l'air correspondant à la région où ont eu lieu les prélèvements [8] (concentrations en noyaux de condensation et en gros ions ordinaires égales respectivement à 6 000 et 2 500 par centimètre cube, coefficient de fixation des petits ions sur les gros ions et noyaux de condensation égaux respectivement à 2.10^{-6} et 6.10^{-6} cm³/s) on trouve, pour $n_A = 1{,}5.10^{-4}$ cm³, que $N_{0A} = 5.10^{-4}/\text{cm}^3$ et $N_A = 4.10^{-4}/\text{cm}^3$, ordres de grandeur qui sont compatibles avec nos résultats expérimentaux.

(1) J. Bricard, J. Pradel et A. Renoux, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2119.
(2) G. Briggs, *Phil. Mag.*, 41, 1921, p. 357.
(3) M. H. W. Wilkening, *Rev. Sc. Inst.*, 23, 1952, p. 13.
(4) R. Challande, *Thèse*, Paris, 1956.
(5) J. Labeyrie, *Thèse*, Paris, 1954.
(6) P. J. Nolal et E. L. Kennan, *Proc. Roy. Inst. Acad.*, 52, 1949, p. 171.
(7) A. Renoux, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1961.
(8) O. Thellier, *Thèse*, Paris, 1940.

(*Faculté des Sciences, Paris* et *Commissariat à l'Énergie Atomique.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure des phyllodes de forme oblongue, lancéolée ou linéaire chez diverses espèces australiennes d'*Acacia. Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Chez la plupart des espèces d'*Acacia* à phyllodes ovales ou lancéolés, les bandes palissadiques sous-épidermiques restent séparées par une zone centrale non assimilatrice formée de grandes cellules souvent mucilagineuses. Plus rarement, le mésophylle est entièrement chlorophyllien.

Nous avons étudié récemment la structure des phyllodes aciculaires chez quatre espèces d'*Acacia* (1). Plus souvent, ces organes rétrécis à la base, s'élargissent au-dessus en une lame tantôt ovale ou oblongue, parfois falciforme, tantôt lancéolée ou linéaire; nous décrirons les particularités histologiques et microchimiques de tels phyllodes chez une vingtaine d'espèces d'*Acacia* originaires, pour la plupart, de localités xérothermiques de l'Ouest, du Sud ou du Sud-Est de l'Australie.

Sur les deux faces latérales de la lame, l'épiderme pourvu d'une forte cuticule et de très nombreux stomates, recouvre un chlorenchyme constitué, de chaque côté, d'un nombre égal d'assises palissadiques. Ces deux zones restent séparées par une région centrale, laquelle se compose d'éléments de forme ordinairement globuleuse, ovoïde ou polygonale. Le mésophylle réalise ainsi, dans ces phyllodes, le type isolatéral diplophylle.

Nous distinguerons tout d'abord deux groupes fondamentaux. Le premier est caractérisé par les bandes palissadiques presque continues sur chaque face, ne présentant qu'une seule interruption au niveau de la nervure principale. Le second se fait remarquer par l'existence de nombreuses plages palissadiques disposées en alternance avec des cordons fibreux.

La présente Note sera consacrée à la description des phyllodes du premier groupe, lequel comprend les espèces suivantes : *Acacia anceps* DC., *A. microcarpa* F. Muell., *A. ligustrina* Meissn., *A. macradenia* Benth., *A. farinosa* Lindl., *A. pycnophylla* Benth., *A. dorothea* Maid., *A. hakeoides* A. Cunn., *A. decora* Reichb., *A. myrtifolia* Willd., *A. neriifolia* A. Cunn., *A. suaveolens* Willd.

Chez toutes ces espèces, la nervure principale se compose de deux grands faisceaux latéraux dont le liber est revêtu d'un volumineux cordon de fibres scléreuses; les faisceaux qui suivent chacun des bords du phyllode sont englobés dans un gros arc fibreux; ces colonnes de stéréome restent séparées de l'épiderme par deux ou trois assises d'un tissu tantôt sclérenchymateux, tantôt collenchymateux ou parenchymateux. La zone centrale non palissadique du mésophylle est parcourue, le plus souvent à sa périphérie, par de nombreuses nervures secondaires de taille variable.

Les bandes palissadiques sont formées de deux ou trois assises d'éléments

très serrés et allongés, gorgés de chloroplastes. Sauf dans les trois dernières espèces de notre liste, ce chlorenchyme passe, en dedans, à une zone non assimilatrice constituée de volumineuses cellules; chez l'*A. anceps*, l'*A. macradenia*, l'*A. ligustrina* et l'*A. farinosa*, la cavité de ces cellules est remplie d'un mucilage pectosique associé à des composés tanniques; chez l'*A. microcarpa* et l'*A. pycnophylla*, des résines se joignent à ce complexe. Ce contenu très dense, de teinte jaunâtre ou brunâtre, ne se dissout que lentement dans l'hypochlorite de soude.

Chez l'*A. dorothea*, l'*A. hakeoides* et l'*A. decora*, les constituants de cette région interne, dépourvus de telles substances, forment un tissu aquifère.

Les cellules de la zone centrale, ordinairement globuleuses ou polygonales, ont une membrane mince, parfois imprégnée de lignine; chez l'*A. microcarpa* et l'*A. ligustrina*, elles s'allongent dans le sens radial, offrant un aspect palissadiforme.

L'*A. microcarpa* se distingue par la présence, entre le bord interne du chlorenchyme et la région centrale, de trois ou quatre assises de petits éléments bourrés de grains d'amidon. Chez l'*A. farinosa*, le tissu palissadique reste séparé de la zone interne mucilagineuse, par une assise de cellules très aplaties.

Les phyllodes de l'*A. myrtifolia*, de l'*A. neriifolia* et de l'*A. suaveolens* ont un mésophylle entièrement chlorophyllien.

Chez l'*A. myrtifolia*, le tissu palissadique ne comprend, sous chaque épiderme, qu'une rangée d'éléments passant brusquement à une région centrale de quatre ou cinq assises de grandes cellules souvent allongées tangentiellement. Dans les deux autres espèces, les bandes palissadiques formées, sur chaque face, de trois ou quatre rangées d'éléments, passent graduellement, en dedans, à une étroite zone de petites cellules globuleuses ou ovoïdes.

Au voisinage des faisceaux secondaires qui parcourent la région centrale des phyllodes, se trouvent fréquemment des trachéides aquifères groupées en plages parfois considérables, principalement chez l'*A. macradenia*, l'*A. hakeoides*, l'*A. decora* et l'*A. suaveolens*.

L'oxalate de calcium est parfois très abondant; nous le voyons toujours en prismes de forme et de dimensions variables. Le plus souvent, les cellules oxalifères sont disposées en files accolées aux cordons fibreux qui coiffent le liber des faisceaux.

Chez l'*A. anceps*, l'*A. microcarpa* et l'*A. ligustrina*, on remarque, à l'intérieur des bandes palissadiques, de nombreux éléments à paroi épaisse et lignifiée, lesquels contiennent un prisme d'oxalate de calcium. Une particularité analogue se rencontre dans le chlorenchyme de l'*A. macradenia*; mais ici, les cellules oxalifères se groupent en petits amas; de plus, leur membrane reste mince et cellulosique.

Deux autres espèces, *Acacia linearis* Sims. et *A. montana* Benth., diffèrent des précédentes par l'existence de trois ou cinq nervures importantes lesquelles interrompent le tissu palissadique sur les deux faces.

Les phyllodes de l'*A. linearis* sont pourvus de quelques poils tecteurs coniques. Ceux de l'*A. montana* se caractérisent par la présence de poils glanduleux à tête pluricellulaire localisés dans des dépressions infundibuliformes. Chez l'*A. linearis*, les bandes palissa-

diques sont interrompues par trois ou quatre nervures dont une principale et chez l'*A. montana*, par quatre ou cinq nervures dont deux principales. Ce chlorenchyme s'appuie, en dedans, sur une zone centrale non assimilatrice dont les éléments contiennent un mucilage pectosique associé à des composés tanniques.

Ces deux espèces établissent ainsi une transition avec celles dont les phyllodes se distinguent par de nombreuses plages palissadiques alternant avec des cordons fibreux, et dont il sera question prochainement.

(*) Séance du 25 septembre 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4180.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une modification des fibres dans des fragments de bractées d'Artichaut, cultivés* in vitro. Note de M[lle] **Maria Toponi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les fibres de fragments de bractées d'Artichaut cultivés en présence de 10^{-6} de 2.4-D et 18 % de lait de Coco peuvent, si elles n'ont pas atteint leur différenciation complète, se multiplier et se transformer en cellules lignifiées ayant des caractères analogues au xylème du tissu néoformé.

Nous avons décrit antérieurement les phénomènes de morphogenèse qui s'opèrent au cours de la culture de fragments de bractées d'Artichaut.

Rappelons que, lorsqu'on cultive des fragments de bractées sur un milieu contenant 10^{-6} de 2.4-D et 18 % de lait de Coco, la partie enfoncée dans ce milieu prolifère pour donner un cal volumineux au sein duquel se différencient des formations cribro-vasculaires. En outre, on assiste parfois, au cours de la culture *in vitro*, à la transformation des fibres présentes dans les explantats (*fig.* 1).

Les fibres de la bractée d'Artichaut sont lignifiées et situées vers la face externe; dans les bractées les plus âgées elles mesurent en moyenne 300 μ de longueur sur 22 μ de largeur; leur membrane squelettique s'épaissit au cours de la maturation jusqu'à atteindre 7 μ d'épaisseur. La lumière de ces fibres est ainsi très réduite et les noyaux disparaissent (*fig.* 2 *a*).

Dans les jeunes bractées on peut voir des fibres en voie de différenciation dont la paroi, quoique déjà lignifiée, est beaucoup plus mince (3 μ). Le noyau est bien visible, appliqué à une paroi de la fibre et s'allonge selon l'axe principal de cette dernière; il possède des granulations de chromatine bien visibles (*fig.* 2 *b*).

Ces fibres, relativement jeunes, sont capables de se recloisonner pour donner des cellules lignifiées ayant le même calibre que les fibres primitives (22 à 24 μ), mais elles sont trois à quatre fois moins longues (70 μ). Leur paroi est beaucoup moins épaisse (2 μ), les dépôts de lignine ne sont pas réguliers et présentent en coupe une limite interne festonnée. La paroi de ces cellules modifiées possède de nombreuses ponctuations simples de forme allongée (*fig.* 2 *c*). Elles sont semblables aux éléments lignifiés qui se différencient au sein du cal provenant de la prolifération du parenchyme de la bractée et dont nous avons déjà décrit la structure [3].

Afin de saisir les étapes intermédiaires de la multiplication des fibres nous avons fait des coupes histologiques à différents niveaux et à différents moments du développement des explantats. Nous avons ainsi observé l'amincissement des parois des fibres et la formation de cloisons transversales lignifiées. Il s'agit d'une régression sommaire des fibres (c'est-

à-dire d'une ébauche de dédifférenciation) qui se recloisonnent en trois ou quatre cellules tandis que leurs parois longitudinales perdent une partie de leur lignine; d'autre part, les ponctuations deviennent plus nombreuses et plus grandes.

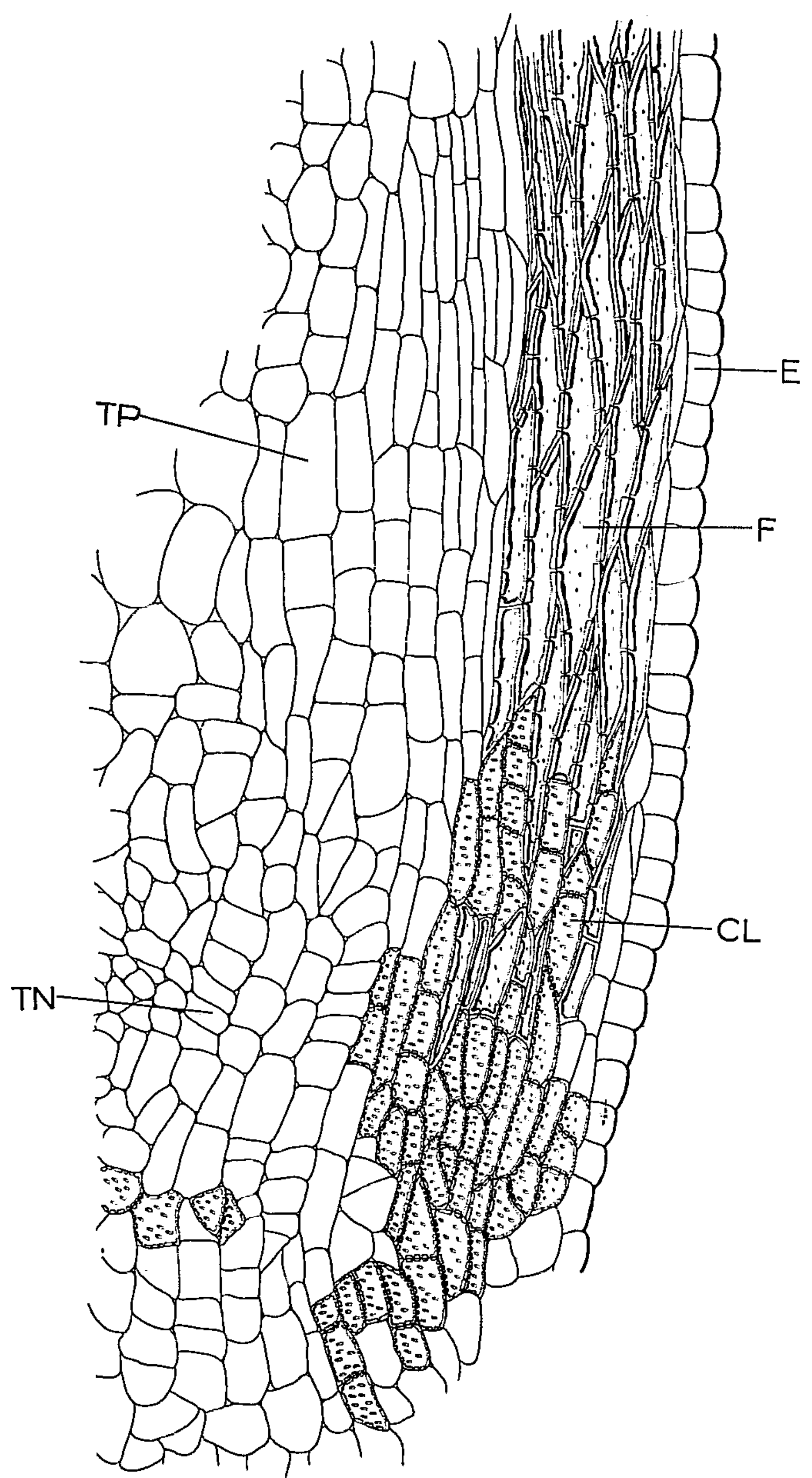


Fig. 1. — Coupe longitudinale pratiquée dans un fragment de bractée d'Artichaut ayant été cultivé dans un milieu contenant 10^{-6} de 2.4-D et 18 % de lait de Coco. On observe les fibres qui se sont recloisonnées pour donner des cellules lignifiées.
E, épiderme; F, fibres; CL, cellules lignifiées; TN, tissu néoformé; TP, tissu préexistant.

Schilling (2) a observé que des phénomènes de dédifférenciation de cellules lignifiées peuvent être provoqués par des blessures sur des plantes de *Lin* et Rose (1) a constaté des phénomènes analogues à la suite de

piqûres de racines de Pois. Dans ces deux cas des cellules ligneuses auraient participé aux phénomènes de cicatrisation et des fibres auraient perdu leur lignine.

Les examens histologiques que nous avons effectués nous ont permis de constater seulement une dédifférenciation incomplète et non pas une dédifférenciation complète suivie d'une redifférenciation. Les modifi-

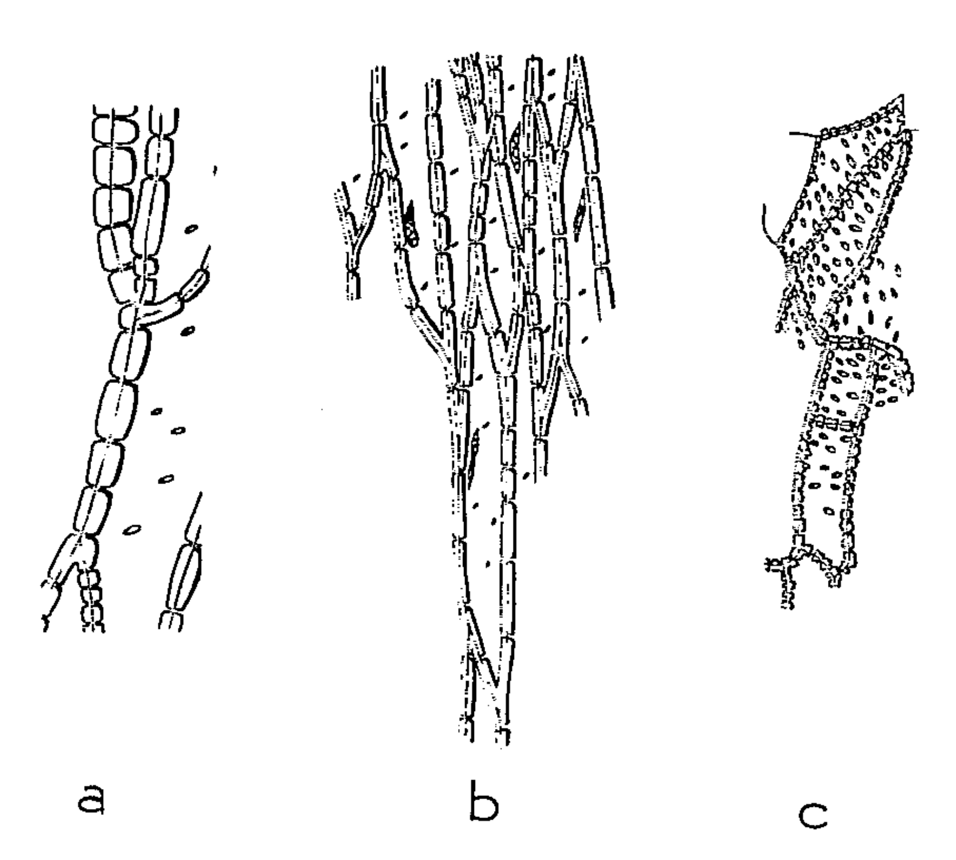


Fig. 2. — Détails des fibres et des cellules lignifiées issues de leurs remaniements.
a. Détail de fibres complètement différenciées;
b. Aspect de fibres jeunes n'ayant pas encore achevé leur différenciation;
c. Cellules lignifiées issues du recloisonnement de fibres incomplètement différenciées.

cations que nous avons observées peuvent donc être considérées seulement comme un processus de régression partielle. En effet, on n'a pas constaté un retour à l'état de cellule parenchymateuse mais seulement un passage de la fibre, élément très spécialisé, à la cellule lignifiée, qui l'est beaucoup moins.

Cette régression qui ne s'opère qu'à proximité du cal néoformé est sans doute en rapport avec les processus de prolifération provoqués par le 2.4-D et le lait de Coco.

(1) M. Rose, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 73, 1939, p. 336-366.
(2) E. Schilling, *Pringsheim. Jahrb. f. Wiss. Bot.*, 62, 1923, p. 528-562.
(3) M.-A. Toponi, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3060.

(*Laboratoire de Biologie végétale, I, P.C.B.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la température et de la lumière sur le développement de* Begonia gracilis. Note (*) de M. **Hubert Tavant**, présentée par M. Raoul Combes.

Les plants étudiés proviennent de graines mises à germer à 23 ± 1°C et sous éclairement continu de 1500 à 2 000 lx ([1]), ([2]) au niveau des pots.

Après 15 jours de culture dans ces conditions un premier lot a été placé pendant 16 h à 6 ± 1°C et pendant 8 h à 23 ± 1°C (par cycle de 24 h); un deuxième lot a été placé pendant 8 h à 6 ± 1°C et pendant 16 h à 23 ± 1°C. L'éclairement permanent était de 300 lx à 6 ± 1°C et de 1500 à 2 000 lx à 23 ± 1°C.

Les sujets repiqués du 1er lot ne montrent au bout de deux mois et demi de culture que les deux premières feuilles.

Les sujets repiqués du deuxième lot, après un même temps de culture, ont formé leurs quatre premières feuilles et la cinquième commence à se développer. Au bout de trois mois et demi de culture les boutons floraux apparaissent, alors que la floraison ne s'est jamais manifestée pour les sujets du premier lot.

Après quatre mois de développement le diamètre et la longueur des entre-nœuds de la tige principale ont été mesurés et les feuilles ont été dessinées pour comparer leur forme et leur surface. Sur la figure 1 A le sujet soumis à une température de 6 ± 1°C pendant 16 h par jour possède cinq feuilles dont la dernière n'a pas encore étalé complètement son limbe. Les diamètres sont faibles et n'excèdent pas 3 mm pour les entre-nœuds les plus âgés; les longueurs ne dépassent pas 4 mm marquant ainsi une tendance au nanisme (*fig.* 1 A').

La figure 1 B se rapporte à un sujet qui a été soumis à une température de 6 ± 1°C pendant 8 h par jour. La différence est très grande. Les limbes sont beaucoup plus développés, la tendance à la dissymétrie est très nette pour les feuilles 5, 6, 7 et 8. En B' (*fig.* 1) une nette tubérisation se manifeste pour les entre-nœuds les plus inférieurs.

Un traitement à basse température, mais peu prolongé (8 h par jour) semble donc favoriser la tubérisation de la base de la tige principale. Le même traitement, mais d'une durée double (16 h par jour), ne favorise pas cette tubérisation et retarde même le développement ainsi que la floraison.

D'autres lots de plants, ont été soumis à un rythme photopériodique de 24 h comportant 8 et 16 h de lumière à 23 ± 1°C et 16 ou 8 h d'obscurité à 20°C. Au bout de quatre mois de culture les plants développés en jours courts de 8 h (C, *fig.* 2) ne forment que six feuilles. Le diamètre et la longueur des entre-nœuds sont plus grands qu'en A', sans qu'il y ait tendance à tubérisation de la base de la tige. D'autres sujets soumis à 16 h

de lumière par 24 h (exemple D, *fig.* 2), forment un plus grand nombre de feuilles que B (*fig.* 1) mais les limbes sont moins développés; en revanche l'allongement des entre-nœuds est plus grand (D', *fig.* 2).

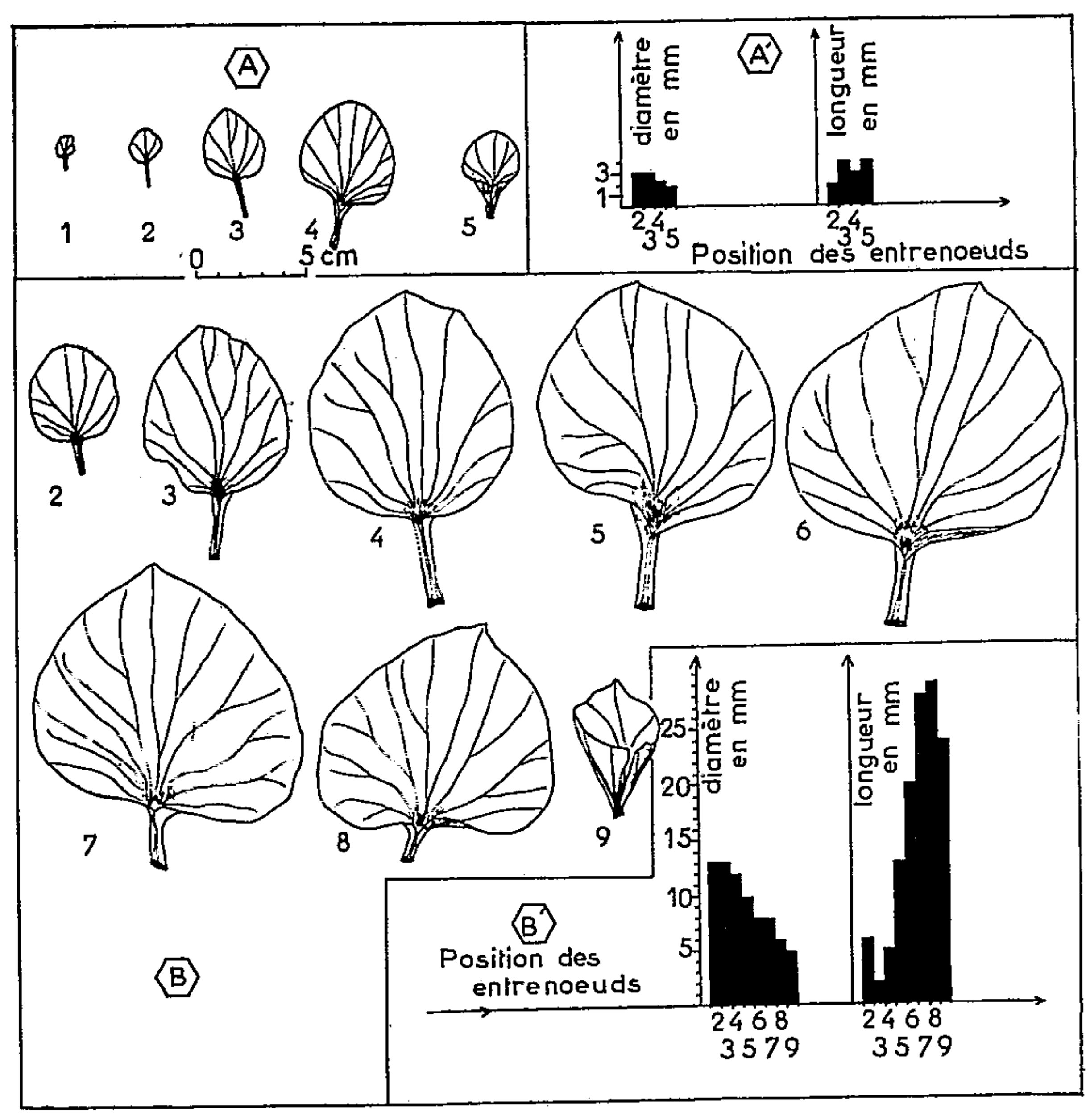


Fig. 1

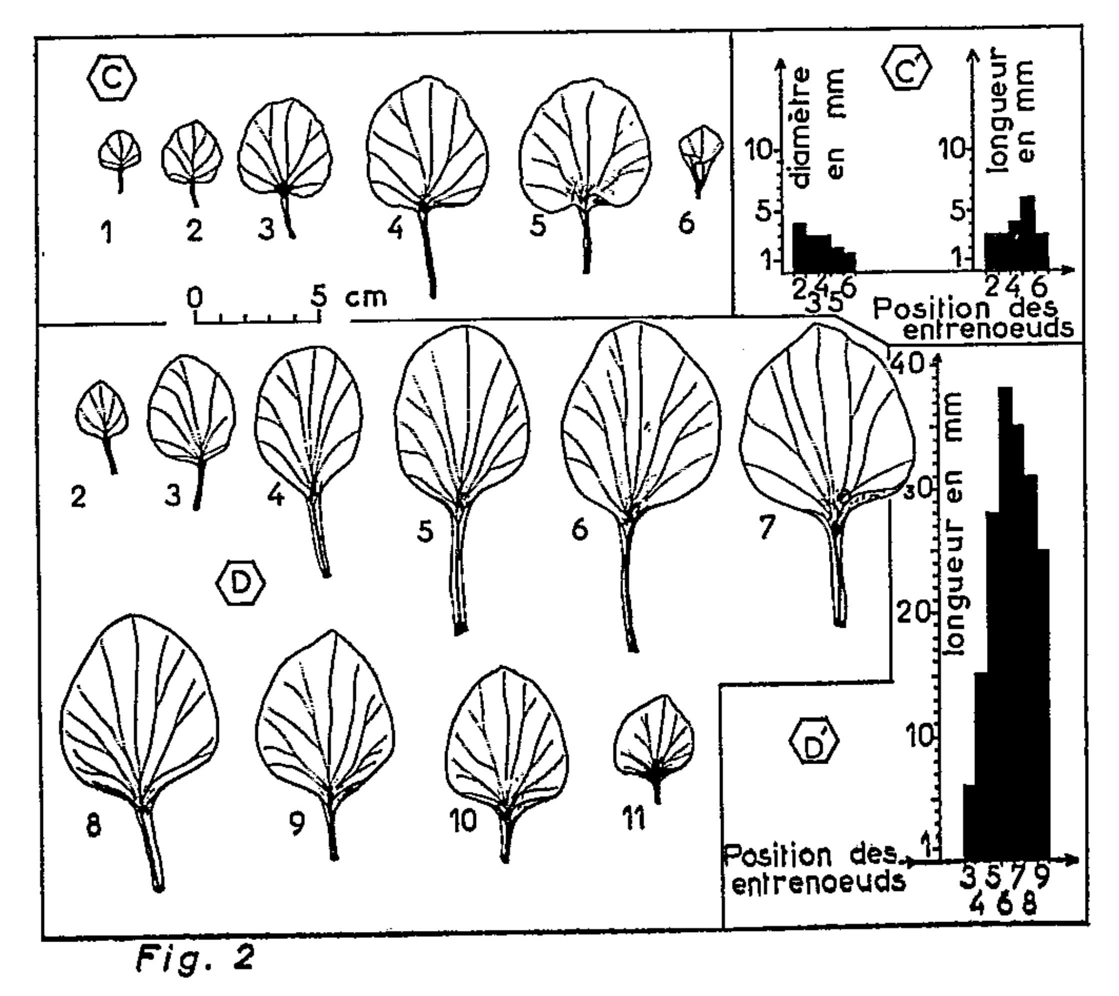


Fig. 2

Il est utile de rappeler à cet égard les expériences de Went [3] sur des plants de *Begonia semperflorens*. Ceux-ci meurent au bout de plusieurs semaines ou de plusieurs mois lorsque, soumis à un cycle de 8 h de lumière

et 16 h d'obscurité, ils sont maintenus à 10°C. Sous le même cycle photopériodique, mais à 23°C, ces plants se développent normalement et fleurissent. Si on les maintient à 10°C il est nécessaire d'augmenter la longueur du cycle photopériodique par exemple jusqu'à 32 h (10,7 h de lumière et 21,3 d'obscurité) pour obtenir un développement normal mais lent. Went attribuait l'échec observé, à 10°C et sous un cycle de 24 h, à un manque de synchronisation entre les cycles internes autonomes des plants et le cycle externe de 24 h.

La durée d'action et l'importance relative des facteurs lumière et température nous paraissent suffire à rendre compte des différences observées dans nos propres essais. D'après leur efficacité croissante les quatre régimes expérimentés peuvent être classés dans l'ordre suivant :

1. (série A) : 16 h à 6°C et 300 lx; 8 h à 23° et 1500-2 000 lx : développement lent, pas de tubérisation, pas de floraison.

2. (série C) : 16 h à 20° à l'obscurité; 8 h à 23° et 1500-2 000 lx : développement plus rapide, pas de tubérisation ni de floraison.

3. (série D) : 16 h à 23° et 1500-2 000 lx; 8 h à 20° à l'obscurité : développement très amélioré; pas de tubérisation, mise à fleurs après deux mois et demi de culture.

4. (série B) : 8 h à 6° et 300 lx; 16 h à 23° et 1500-2 000 lx : conditions très favorables donnant les feuilles les plus grandes, tendance à la tubérisation, floraison après trois mois et demi de culture.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) H. Tavant, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1815.

(2) H. Tavant, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3057.

(3) F. W. Went, in *Influence of temperature on Biological systems*, p. 163-174, Frank Johnsons Editor Washington D. C., 1957.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Besançon.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Fixation du* CO_2 *à l'obscurité, par les graines de* Phaseolus vulgaris, *lors de l'imbibition.* Note de M. **Robert Dupéron**, présentée par M. Raoul Combes.

La germination des semences s'accompagne souvent d'un enrichissement, plus ou moins accentué selon les espèces, des tissus en acides organiques hydrosolubles ([1]). Ainsi, chez les graines de Haricot germant à l'obscurité, les acides malique et malonique tendent à s'accumuler dans l' « axe » de la plantule (radicule, hypocotyle, épicotyle). Dans un travail récent ([2]), réalisé sur de jeunes plants étiolés de cette même espèce, obtenus après 9 jours de germination à l'obscurité, à 24°, nous avons pu constater que la genèse des acides organiques di- et tricarboxyliques paraît être en rapport avec l'aptitude de ces plantules à fixer le CO_2 à l'obscurité et à effectuer les réactions dites de « β-carboxylation » [β-carboxylation des acides pyruvique ou phosphoénolpyruvique aboutissant après réduction, à la formation d'acide malique ([3])]. Ces processus, fréquents chez les végétaux, avaient d'ailleurs déjà été mis en évidence dans les cotylédons de plantules étiolées de Tournesol ([4]). Dès lors, les mécanismes de la « β-carboxylation » semblant devoir se manifester avec une certaine intensité dans les tissus des plantules étiolées, on peut se demander à partir de quel moment de la germination ces réactions prennent place dans le métabolisme et, en particulier, si elles s'effectuent dès l'imbibition de la semence. Les expériences rapportées ici ont été entreprises dans le but de répondre à cette question.

1. *Expériences réalisées avec des semences entières.* — Des graines de *Phaseolus vulgaris* (Marocains nains, *Vilmorin*) sont mises à germer à l'obscurité à 24° en présence d'une quantité d'eau égale à leur poids. Après des durées de germination respectivement de 1, 3, 9, 24 et 48 h, les semences des divers lots sont séchées superficiellement, pesées, privées de leurs téguments et enfin placées à 20°C, dans une enceinte contenant 1 % de CO_2 dont une partie des molécules sont marquées au ^{14}C (activité : 1 mC par millimolécule de CO_2).

Après une exposition de 25 mn, les différents lots de graines sont stabilisés par l'alcool bouillant, broyés puis traités par l'alcool à 80° G. L. La radioactivité est alors déterminée (compteur Geiger sans fenêtre à courant d'hélium) dans l'extrait hydroalcoolique contenant : glucides, aminoacides, acides organiques, etc., et dans le résidu insoluble dans l'alcool, formé de : protéines, amidon, cellulose, pectines, etc.

Les données numériques obtenues montrent que, durant l'imbibition, la pénétration de l'eau est rapide pendant la première heure mais de plus en plus lente dans la suite. Par ailleurs, la saillie de la radicule, qui marque

la fin de la germination au sens strict [Evenari ([5])], se produit pour la majorité des graines entre la 30e et la 40e heure.

Durée de la germination (h).	Eau (g) contenue dans 50 graines.	% d'eau par rapport à la matière sèche.	Radioactivité en milliers de coups par minute pour 50 graines. Extrait hydroalcoolique.	Insoluble dans l'alcool.
0	1,91	13,09	0	–
1	5,56	38,11	10	–
3	9,41	64,51	107	–
9	12,61	86,45	169	–
24	13,66	93,65	170	–
48	14,26	97,76	171	–

La détermination de la radioactivité des extraits hydroalcooliques permet de constater que les graines non germées, dont l'hydratation est de 13 %, ne fixent pas, dans les conditions de l'expérience, le CO_2 d'une façon décelable. Par contre, après 1 h d'imbibition, les semences sont capables d'absorber le CO_2 et de l'incorporer dans certains de leurs constituants solubles. Ces réactions semblent se dérouler de plus en plus intensément au fur et à mesure que l'imbibition progresse et ceci jusqu'à 9 h de germination (hydratation, 86 %). Au-delà de ce stade, la radioactivité ne paraît pas devoir sensiblement s'accroître.

En outre, dans ces expériences comportant un contact d'une durée limitée avec le $^{14}CO_2$, il n'est pas observé, quel que soit le stade de germination, de radioactivité dans la partie insoluble.

Afin de vérifier si cette fixation du CO_2 aboutit à une genèse d'acides organiques, nous avons recherché la répartition de la radioactivité dans l'extrait hydroalcoolique des semences ayant subi 3 h d'imbibition. L'utilisation des résines échangeuses d'ions a permis d'obtenir d'abord trois fractions : *a.* les acides aminés et amides; *b.* les acides organiques « fixes »; *c.* les glucides. Les acides organiques constituent l'ensemble le plus radioactif (environ les deux tiers de la radioactivité totale). Les acides aminés le sont beaucoup moins (activité un peu inférieure au tiers de la radioactivité totale). Les glucides ne montrent qu'une activité négligeable. La chromatographie sur gel de silice de la fraction acide donne une bonne séparation des principaux acides organiques.

	% de la radioactivité de la fraction « acide ».	Quantité d'acide en milligrammes dans 50 graines.	Radioactivité spécifique (en coups par minute par milligramme d'acide).
Malique	79	7,2	6730
Citrique et isocitrique	14	94	90
Malonique	4,1	1,2	2058
Succinique-lactique	0,2	–	–
Autres acides	2,7	–	–

L'acide malique apparaît alors comme étant l'acide de beaucoup le plus radioactif. Une radioactivité notable se retrouve dans l'acide citrique et à un degré moindre dans l'acide malonique. Toutefois, ce dernier, peu abondant à ce stade de germination, présente une forte radioactivité spécifique. Ces résultats laissent penser qu'il doit y avoir une « β-carboxylation » aboutissant à la genèse d'acide malique. Vraisemblablement, l'acide malonique doit dériver de ces réactions, peut-être par décarboxylation oxydative de l'acide oxaloacétique intermédiaire possible de la synthèse de l'acide malique. De plus, la radioactivité de l'acide citrique peut s'expliquer par le déroulement des premières réactions du cycle de Krebs. Enfin, celle qui est observée dans les aminoacides provient de la genèse de certains d'entre eux à partir des acides organiques, comme cela a déjà été mis en évidence ([6]).

2. *Rôle respectif des cotylédons et des parties « axiales » de l'embryon.* — Une expérience complémentaire a été réalisée avec des semences ayant 3 h de germination et dont les cotylédons sont ensuite séparés des parties « axiales ». Là encore, ces deux ensembles sont placés pendant 25 mn dans une atmosphère contenant 1 % de CO_2, une partie de ce gaz étant radioactif. Les extraits hydroalcooliques obtenus à partir de ces deux catégories d'organes sont radioactifs. Les cotylédons, comme les « axes », sont donc capables de fixer le CO_2. Toutefois, la radioactivité rapportée à 1 g de matière sèche est beaucoup plus forte (dix fois environ) pour les parties « axiales » que pour les cotylédons.

En résumé : 1° dès les toutes premières phases de la germination, les graines de Haricot sont capables de fixer le CO_2 à l'obscurité, cette aptitude se manifeste lors de l'imbibition; 2° cette fixation aboutit à la genèse d'acides organiques puis à la synthèse d'aminoacides; 3° ces réactions peuvent se dérouler dans les cotylédons comme dans les parties « axiales » de l'embryon. Néanmoins, les tissus de ces derniers organes fixent plus intensément le CO_2, à l'obscurité, que ne le font les tissus cotylédonaires.

(1) R. DUPÉRON, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1195.
(2) R. DUPÉRON, *C. R. Soc. Biol.*, Poitiers, séance du 29 avril 1961 (sous presse).
(3) A. MOYSE, *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 3, 1957, p. 1.
(4) C. BRADBEER, *Nature*, G. B., 182, 1958, p. 1429.
(5) M. EVENARI, *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 3, 1957, p. 105.
(6) M.-L. CHAMPIGNY, *Rev. Gén. Bot. Fr.*, 67, 1960, p. 62.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Du pouvoir d'imbibition des poudres sèches provenant de limbes foliaires de Graminées en relation avec le comportement de celles-ci vis-à-vis de l'eau.* Note (*) de M. **André Lapeyronie**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La capacité d'imbibition des poudres sèches provenant des limbes foliaires de Graminées est en relation directe avec les conditions hydriques dans lesquelles se sont effectuées la croissance de ces limbes (réaction phénotypique) et le comportement de la plante vis-à-vis de l'eau (réaction génotypique).

Nous appelons *pouvoir d'imbibition*, la quantité d'eau retenue par 100 g de poudre sèche obtenue par un microbroyage en conditions précises (température, obtention et finesse de mouture, etc.). On le mesure dans des tubes calibrés et gradués, par l'augmentation du volume de la poudre après imbibition par l'eau.

Le pouvoir d'imbibition

$$i = \frac{\text{V}}{\text{Poids de poudre}} \times 100 \sim \frac{\text{Poids d'eau absorbée}}{\text{Poids de la matière sèche}} \times 100.$$

La mesure de ce pouvoir d'imbibition sur les premières feuilles formées de Graminées permet de faire les remarques suivantes :

1. Le pouvoir d'imbibition d'une poudre inerte provenant d'un limbe est d'autant plus fort que la plante avait moins d'eau à sa disposition lors de la croissance de cet organe et par conséquent que sa capacité en eau [1] mesurée sur l'organe vivant est plus faible.

Inversement, plus la capacité en eau d'un organe est forte, c'est-à-dire plus cet organe a effectué sa croissance en conditions humides, plus les propriétés imbibitrices de la matière sèche sont faibles.

Exemple : Valeurs comparées des capacités en eau (k) et des capacités d'imbibition (i) des limbes des premières et deuxièmes feuilles de trois types d'avoines. Chacun de ces types fut expérimenté dans des terres contenant au départ 10, 15, 20 % d'eau par rapport à la terre sèche et maintenues à ce niveau par un arrosage lors du développement de la deuxième feuille.

		A. sativa var. Espoir.		*A. sativa* var. Starlette de Moyencourt.		*A. byzantina.*	
		k.	*i.*	*k.*	*i.*	*k.*	*i.*
1re feuille.	10 %	9,0	147	8,1	148	7,7	183
	15 »	11,9	122	10,2	123	10,4	146
	20 »	13,7	110	11,2	(152)	11,3	139
2e feuille.	10 »	8,3	156	7,8	160	6,7	163
	15 »	9,9	149	9,1	166	8,9	165
	20 »	10,6	127	9,6	126	9,3	154

Chez les trois variétés pour la première feuille comme pour la deuxième feuille le pouvoir d'imbibition des poudres diminue en même temps qu'augmente la richesse en eau du sol.

2. On constate aussi dans ce tableau que le pouvoir d'imbibition pour une même plante est plus élevé pour la deuxième feuille formée que pour la première.

De même qu'il existe un gradient décroissant de capacité en eau lorsqu'on considère des limbes foliaires situés de plus en plus haut sur la tige, de même il existe un gradient croissant du pouvoir d'imbibition des poudres sèches provenant de ces mêmes limbes.

Par exemple, chez une variété de blé dont la croissance s'est effectuée en pots dans une terre contenant 15 % d'eau par rapport à la terre sèche nous avons obtenu les résultats suivants :

	1re feuille.	2e feuille.	3e feuille.
Capacité en eau...........	9,3	7,4	6,1
Pouvoir d'imbibition.......	153	171	236

On peut inverser le gradient de capacité par un arrosage important (2). On peut de même inverser corrélativement le gradient du pouvoir imbibiteur des poudres des différents limbes. C'est ce qu'on constate dans le tableau suivant sur la capacité en eau et le pouvoir imbibiteur de limbes foliaires d'une variété d'avoine. Celle-ci, après avoir effectué sa première croissance dans une terre à 10 % d'eau par rapport à la terre sèche, a reçu lors du développement de sa troisième feuille un arrosage important amenant la terre à 20 %.

	1re feuille.	2e feuille.	3e feuille.
i..............	10,5	9,0	12,4
k..............	157	185	131

3. La possibilité de synthétiser des substances à propriétés imbibitrices et de régulariser le gradient de capacité en eau des premières feuilles paraît pour les types végétaux étudiés liés à leur moindre sensibilité à la sécheresse.

Pour une même feuille, dans les mêmes conditions hydriques, le pouvoir d'imbibition est plus élevé chez le Blé que chez l'Avoine.

Il est aussi plus fort chez *Avena byzantina* connue pour son comportement particulier vis-à-vis de l'eau que chez *Avena sativa*. Chez cette dernière espèce, il est plus élevé pour la variété *Starlette de Moyencourt* que pour la variété *Espoir* (résultats qui apparaissent dans le tableau I).

De même aussi chez le Blé (*Triticum sativum* L.) la variété *Étoile de Choisy* préconisée dans les régions méridionales a pour un limbe de même niveau un rapport supérieur à celui de la variété *Cappelle*.

La comparaison de deux variétés de Dactyle (*Dactylis glomerata* L.) Aries et S 26 conduit à la même conclusion. Ces deux souches ont été sélectionnées à partir de deux écotypes très différents.

La variété Ariès provient d'une population méridionale, tandis que la variété S 26 est issue d'une population anglaise sélectionnée à Aberystwyth. Au cours de différents cycles d'assèchement, la variété Ariès s'est toujours comportée comme plus résistante à la sécheresse; notamment son point d'arrêt de croissance a toujours été légèrement inférieur à celui de la souche S 26. Les poudres provenant des parties feuillées (10 premières feuilles) prélevées sur différents échantillons des deux écotypes dont la croissance s'est effectuée dans les mêmes conditions, ont des pouvoirs d'imbibition significativement différents et plus élevés chez la variété Ariès :

Pouvoir d'imbibition :

S 26 = 171;

Ariès = 191 avec un p. p. d. s. de 5,1.

4. Ces propriétés imbibitrices des poudres paraissent pouvoir être mises en parallèle avec la teneur en produits d'hydrolyse des hemicelluloses et des pectines (A. uroniques) mesurés par microdosage (réaction de Tollens au naphtorésorcinol). Les pectines des membranes, ou peut-être du cytoplasme, pourraient être en rapport avec ce pouvoir d'imbibition.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) A. Lapeyronie, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2379.

(2) A. Lapeyronie, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3205.

(*École Nationale d'Agriculture de Rennes.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Nidation provoquée par de petites doses de déhydroisoandrostérone chez la Ratte.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Alloiteau**, présentée par M. Robert Courrier.

La déhydroisoandrostérone à très faibles doses permet la nidation chez la Ratte en état de nidation différée, pourvu qu'il y ait des corps jaunes dont la fonction œstrogénique latente a ainsi l'occasion de se révéler. Même fortement stimulée, la surrénale ne sécrète pas assez d'androgène pour permettre la nidation.

Chez la Ratte, la nidation a lieu 6 jours après l'acceptation du mâle (jour 0). Physiologiquement différée chez la Ratte qui allaite, elle l'est artificiellement par la castration au 2e ou 3e jour [1], même en présence de progestérone. L'hypophysectomie avant le 3e jour [2] ou la transplantation de l'hypophyse sous la capsule rénale avant le 2e jour ont le même résultat. On discute encore de la nécessité de l'œstradiol dans le processus physiologique de la nidation chez la Ratte; il est sûr que des doses minimes d'œstrogène provoquent la nidation dans tous les cas où elle a subi un retard, naturel ou artificiel. On sait que, mis en présence d'un androgène convenable, le corps jaune (C. J.) sécrète un œstrogène [3]. Nous allons montrer, d'une part, que de très faibles doses de déhydroisoandrostérone (DHA) permettent la nidation chez des rattes mises en état de nidation différée par hypophysectomie suivie de greffe au 1er jour, donc porteuses de corps jaunes fonctionnels; d'autre part, que la stimulation du cortex surrénal par l'ACTH ne suscite pas la sécrétion d'une quantité d'androgène suffisant à la nidation.

Matériel et méthodes. — L'hypophyse est enlevée et greffée sous la capsule rénale au 1er jour de la gestation. Jamais la nidation n'a lieu spontanément, ce dont il est aisé de s'assurer par laparotomie au 6e ou 7e jour. La DHA en solution dans l'huile de sésame est injectée une seule fois par voie sous-cutanée; l'ACTH, ordinaire ou retard, est injectée par voie sous-cutanée en une ou plusieurs fois. On recherche les nidations 3 jours après la fin du traitement. Si aucune n'est constatée on essaie d'obtenir l'implantation grâce à un traitement révélateur (T. R.) constitué par une injection unique d'œstradiol (0,5 μg) ou par une dose élevée de DHA.

Résultats. — 1. *Déhydroisoandrostérone.* — *a.* La dose unique de 25 μg s'est révélée efficace 10 fois sur 10, mais 4 fois inefficace chez quatre femelles privées de leurs C. J. et recevant de la progestérone (4 mg par jour).

b. La dose unique de 5 μg est active chez trois femelles sur cinq. Lorsque toutes ces femelles reçoivent une dose unique de 10 μg, celles qui n'avaient pas nidé, nident (8 et 4 nidations); deux qui avaient nidé voient monter le nombre de nidations respectivement de 2 à 9 et de 1 à 9; leur utérus contient alors des embryons à deux stades différents.

Toutes les femelles précédentes avaient subi une laparotomie immédia-

tement avant injection de DHA. Sur quatre autres rattes injectées sans laparotomie préalable, trois ont d'emblée huit nidations en moyenne avec 5 μg; la quatrième, insensible à 5 μg aura 10 nidations après injection de 10 μg de DHA.

La dose unique de 10 μg semble donc efficace en toutes circonstances. Par contre, 5 μg constitue une dose à peine suffisante et franchement insuffisante en présence d'un stress qui semble augmenter les besoins.

c. La dose unique de 2,5 μg injectée dans la capsule ovarienne est inefficace 3 fois sur 3.

2. *ACTH.* — *a.* Une préparation ancienne d'ACTH ordinaire (Organon) donnée 2 jours de suite à la dose respectivement de 1 et de 3 U fait nider une ratte sur trois. A doses plus fortes, soit 3 U un jour et 3 fois 3 U le lendemain, nidations chez trois rattes sur trois.

b. Une préparation récente d'ACTH-retard (Endopancrine) s'est révélée bien moins efficace. Sur quatre rattes recevant 2 U, une seule nide. Sur cinq rattes recevant 2 U un jour et 3 U le lendemain, une seule nide; aucune des quatre rattes n'ayant pas nidé ne répondra favorablement à une ACTH ordinaire, récente, de même marque, donnée à raison de 3 U un jour et 2 fois 3 U le lendemain.

Commentaires. — Pourvu qu'il y ait des C. J., la DHA est donc, à doses remarquablement petites, un excellent traitement révélateur. Peu de méthodes biologiques doivent être capables de caractériser 5 μg de DHA, androgène très faible. Des essais récents nous ont montré que la testostérone est active aux mêmes doses. Dans l'étude de la transformation par le C. J. des androgènes en œstrogène on peut donc substituer à l'ancienne méthode (3) basée sur la mucification vaginale et le poids utérin et qui nécessite un minimum de 10 à 20 μg pendant 8 ou 9 jours une méthode au moins 20 fois plus sensible. La dose minimale d'œstradiol permettant la nidation étant de 0,05 μg, on peut donc estimer que, pour des rattes porteuses de 8 ou 10 C. J., le rendement de la transformation de l'androgène en œstrogène est de l'ordre de 1 %, excellent si l'on tient compte de la modicité du débit sanguin ovarien et de la destruction rapide des stéroïdes. Mais la quantité d'œstrogène formé diminue en même temps que le nombre de C. J.

Même si l'on admettait que de l'œstrogène est indispensable à la nidation, il n'y aurait aucune raison de penser qu'il proviendrait du C. J.; la fonction œstrogénique du C. J. existe bien, à l'état potentiel, dès sa constitution, mais elle n'est pas mise à contribution avant le 10e jour de la gestation (5). Si de l'œstrogène est nécessaire, il doit avoir son habituelle origine thécale.

La transformation par le C. J. d'un éventuel androgène surrénalien ne semble pas pouvoir être retenue puisque, même après réactivation de la surrénale, l'ACTH ne nous a donné que de rares résultats positifs explicables, selon toute vraisemblance, par la présence d'un contaminant de

nature LH ([5]). Même fortement stimulée, la surrénale ne fabrique pas une quantité appréciable d'androgène, tout au moins d'un androgène transformable en œstrogène par le C. J.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

([1]) R. Canivenc, M. Laffargue et G. Mayer, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2208.

([2]) J.-J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1348.

([3]) J.-J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1566.

([4]) K. Yoshinaga, *J. Reproduction Fertility*, 2, 1961, p. 35.

([5]) J.-J. Alloiteau, Chaire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie du Collège de France, Séminaire 1961.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.)

NUTRITION. — *Influence du niveau alimentaire sur le comportement nutritionnel de la Truie gestante.* Note (*) de MM. **Emmanuel Salmon-Legagneur** et **Raymond Jacquot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Des truies gestantes recevant une ration équilibrée, soit *ad libitum*, soit fortement restreinte, réalisent des gains toujours supérieurs à ceux de témoins non gestants recevant les mêmes rations. Les contenus utérins sont peu affectés par ces différents niveaux nutritionnels, mais on note une évolution particulière du tissu adipeux sous-cutané.

Une expérience antérieure [2] nous avait montré que les rattes gestantes, placées dans différentes conditions alimentaires, tiraient toujours meilleur parti de leur ration que des rattes témoins non gestantes. Nous avons voulu voir s'il en était de même chez la Truie.

Quarante-deux truies adultes de race Yorkshire Large White ayant déjà porté et d'un poids moyen de 230 kg étaient réparties en quatre lots dont deux lots de gestantes et deux lots de témoins recevant la même ration que les gestantes. Pendant une pré-période de 20 jours, les truies bénéficiaient d'une ration abondante de mise en condition. Puis, à partir de l'accouplement et jusqu'à la mise bas (ou une période équivalente pour les témoins), les truies recevaient un même régime équilibré offert, soit *ad libitum* (haut niveau), soit en quantité restreinte d'environ 50 % (bas niveau). La ration restreinte était calculée de façon à ne permettre que le simple maintien de poids chez les témoins non gestants.

Les mesures effectuées portaient sur les variations de poids vif des truies (pesées hebdomadaires) et sur les variations de l'épaisseur du tissu adipeux sous-cutané dorsal [mesure par sondage ultrasonore [3]]. On notait également les différents résultats concernant les portées à la naissance.

Variations pondérales et anabolisme. — La figure 1 rapporte l'évolution du poids vif des truies des différents lots pendant la durée de l'expérience. Quel que soit le niveau alimentaire, les truies gestantes ont pris beaucoup plus de poids que les témoins au même régime. En particulier, les gestantes bas niveau ont gagné 43 kg (18 % de leur poids initial), soit autant que les témoins haut niveau, alors qu'avec la même ration, le poids des témoins bas ne variait pratiquement pas (2 %).

Déduction faite des produits de la conception et des pertes à la mise bas, qui sont sensiblement les mêmes dans les deux cas, il reste en fin de gestation un bénéfice corporel important à la mère. Chez les gestantes bas ce bénéfice est de 18,1 kg (soit 8 % du poids initial) et atteint 53,9 kg (23 %) chez les gestantes haut. C'est un nouvel exemple de l'importance du phénomène d'anabolisme gravidique que nous avons déjà eu l'occasion de signaler chez la Truie [4].

Résultats à la parturition. — Les résultats moyens des deux lots de gestantes sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	Gestantes haut niveau.	Gestantes bas niveau.
Nombre de porcelets nés vivants par portée......	10,1	11,8
Nombre de porcelets mort-nés par portée........	1,9	1,3
Poids moyen des porcelets nés vivants (kg)......	1,242	1,204
Poids total des porcelets par portée (kg)........	14,186	15,343
Poids des placenta (kg)........................	3,040	3,525
Pertes des mères à la naissance (kg)............	6,9	6,5
Durée moyenne des parturitions (h)............	7	6

Malgré le niveau alimentaire très restreint, les gestantes au régime bas ont eu des portées parfaitement normales en nombre et en poids. Tout au plus peut-on noter un poids moyen des porcelets légèrement plus faible, mais compensé par un nombre de petits plus élevé. Cette observation concorde parfaitement avec celle faite par Champigny ([5]) sur le Rat.

Les truies au niveau bas ont eu des parturitions un peu plus faciles et plus rapides que les truies au niveau élevé.

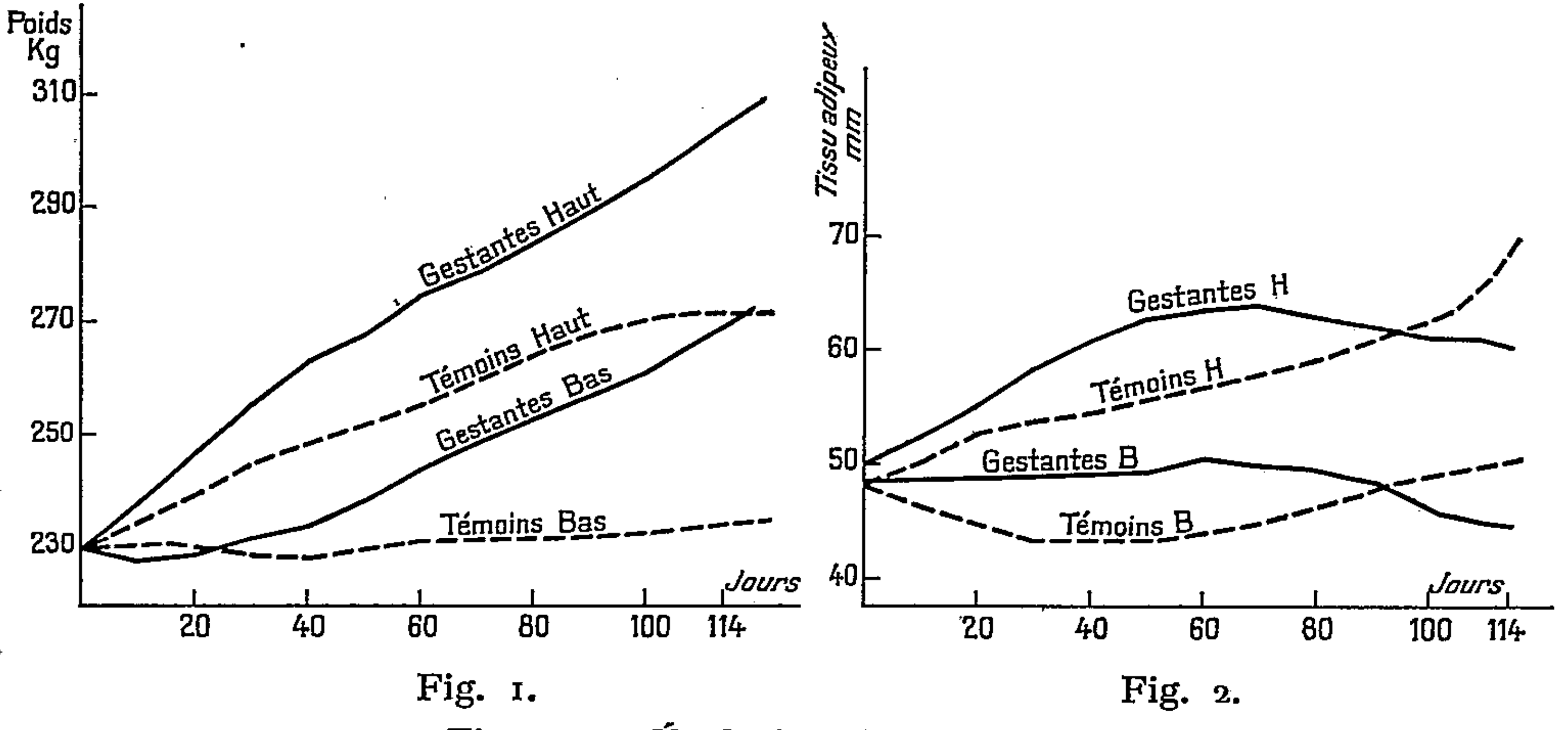


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution du poids vif.
Fig. 2. — Évolution du tissu adipeux sous-cutané.

Tissu adipeux sous-cutané. — La mesure de l'épaisseur du tissu sous-cutané au niveau des vertèbres dorso-lombaires est considérée en général comme un bon index de l'adiposité du Porc. En voici l'évolution pour chacun des quatre lots étudiés.

Au cours de la gestation, l'épaisseur du tissu adipeux varie sensiblement (+ 18 %) chez les gestantes à haut niveau, mais cette augmentation reste faible en regard de celle des témoins au même régime (+ 43 %). Chez les gestantes bas niveau, on note une légère diminution (— 8 %) qui contraste également avec la faible augmentation (+ 4 %) des témoins correspondants.

En outre, on observe une certaine discontinuité de la lipogenèse : chez les gestantes il y a d'abord un accroissement des réserves lipidiques, plus

ou moins prononcé suivant le niveau alimentaire, puis à partir du milieu de la gestation une fonte de ces tissus jusqu'à la parturition. Chez les témoins, au contraire, la lipogenèse s'intensifie avec le temps.

Conclusions. — L'anabolisme gravidique est une caractéristique des plus importantes du comportement de la truie gestante, car il apparaît même dans le cas de rations très restreintes. Toutefois son importance varie avec le niveau de la ration qui, par contre, ne semble que peu affecter l'utérus gravide si l'on se réfère à l'état des portées à la naissance.

Ces deux phénomènes ne peuvent s'expliquer que par une efficacité très élevée de l'utilisation alimentaire chez la gestante et sans doute, comme le montrent les variations d'épaisseur du tissu adipeux, par une mise à contribution énergétique des tissus de réserve en fin de gestation.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Jean Rettagliati.

(2) E. Salmon-Legagneur, J. Périssé et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1921.

(3) B. L. Dumont, *Cahiers tech. C. N. C. E. R. N. A.*, 2, 1958, p. 152.

(4) E. Salmon-Legagneur et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 544.

(5) O. Champigny et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2765.

(*Station de Recherches sur l'Élevage, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise* et *Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

VIROLOGIE. — *Sur quelques propriétés des suspensions d'acide ribonucléique infectieux extrait du virus de la mosaïque jaune du Navet.* Note de MM. **Léon Hirth**, **Paul Horn** et Mlle **Colette Richard**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'acide ribonucléique extrait du virus de la mosaïque jaune du Navet est, en solution, plus stable et beaucoup moins polydispersé que celui extrait du virus de la mosaïque du Tabac. En suspension dans des tampons de force ionique faible, les molécules de cet A.R.N. semblent se comporter comme des pelotes gaussiennes. Elles paraissent aussi être beaucoup plus compactes que les molécules d'A.R.N. extraites du virus de la mosaïque du Tabac.

Le virus de la mosaïque du Tabac est un virus en bâtonnet dont l'acide ribonucléique (A. R. N.) a fait l'objet de nombreuses recherches et est relativement bien connu. Par contre, l'A. R. N. infectieux extrait d'un virus sphérique, comme celui de la mosaïque jaune du Navet (V. M. J. N.) par exemple, n'a été que peu étudié, surtout en ce qui concerne le comportement de ses suspensions.

L'étude de l'A. R. N. du V. M. J. M. semble donc pouvoir s'effectuer dans deux directions :

1° établir ou préciser des données telles que la masse moléculaire, la constante de sédimentation, la viscosité, et caractériser ainsi l'unité infectieuse;

2° voir si un A. R. N. dont la configuration dans le virus et la composition chimique diffèrent profondément de celles de l'A. R. N. du V. M. T. se comporte autrement que ce dernier en solution.

Matériel et méthode. — Des Choux de Chine (*Brassica chinensis* var. Pet-saï ou Wong-Bok) âgés d'un mois, sont inoculés avec une suspension de V. M. J. N. purifié. Cinq à six semaines après l'inoculation les plantes sont récoltées et le virus est extrait par une méthode voisine de celle décrite par Matthews [2] utilisant des centrifugations alternées à haute et basse vitesse dans du tampon acétate à pH 4,8. Le virus une fois purifié subit encore deux cycles de centrifugations dans du tampon phosphate à 0,01 M pH 7,0 et est finalement remis en suspension dans du tampon phosphate à 0,01 ou 0,001 M.

L'A. R. N. est extrait du virus par la méthode de Gierer et Schramm. Pour certaines préparations il est précipité par l'éthanol et remis en suspension dans du tampon phosphate de molarité convenable. Sa concentration est évaluée spectrophotométriquement; sa teneur en protéine, estimée par la méthode de Lowry, n'excède pas 0,3 %.

Le pouvoir infectieux des préparations est vérifié en combinant la méthode des lésions chlorotiques locales obtenues sur *Brassica chinensis* var. Wong-Bok et celle des infections généralisées. Dans nos conditions expérimentales l'A. R. N. à la concentration de 600 μg/ml a donné une

moyenne de 10 lésions par feuille. Les plantes inoculées ont présenté au bout de 15 jours les symptômes d'une virose généralisée; par contre si le même A. R. N. est incubé 10 mn à 4° avec 2 μg de ribonucléase par millilitre les plantes ne présentent ni lésions chlorotiques ni virose généralisée.

Les techniques physiques employées, sédimentation, diffusion de la lumière et viscosimétrie sont celles que nous avons utilisées au cours d'un précédent travail [1].

Résultats. — La constante de sédimentation d'une suspension d'A. R. N. de V. M. J. N. à 4 mg pour 100 ml est de 21,5. Cette valeur est très reproductible et varie de plus ou moins 0,1 à 0,2 d'une préparation à l'autre. Elle est la même qu'on travaille dans du tampon à 0,01 ou à 0,001 M. Toutefois il faut signaler qu'à force ionique faible cette constante varie avec la concentration; pour une mesure effectuée à une concentration trois fois plus faible que celle précédemment indiquée, elle était de 26,5. Par ailleurs les diagrammes de sédimentation ne montrent qu'un seul pic très net. Les suspensions ont donc une polydispersité beaucoup plus faible que celles de l'A. R. N. extrait du V. M. T. Quant à leur stabilité elle semble assez grande : une suspension gardée 15 jours à + 4° n'a présenté aucune variation de la valeur du S_{20}.

Les mesures de diffusion de la lumière ont été effectuées sur des solutions en tampon 0,01 M pour des concentrations comprises entre 16 mg et 4 mg pour 100 ml. L'effet de concentration était relativement faible et l'extrapolation à concentration nulle a donné une masse moléculaire d'environ $2,3.10^6$ et un rayon de giration de 650 Å.

L'utilisation de la méthode de viscosité antérieurement décrite [1] a montré que la viscosité des suspensions était indépendante du gradient, ce qui exclut une forme allongée pour la molécule de l'A. R. N. du V. M. J. N. en suspension dans du tampon phosphate. La viscosité des suspensions est de 230 ml/g pour l'A. R. N. dans du tampon phosphate à 0,01 M et de 560 ml/g si le tampon phosphate utilisé est à 0,001 M.

Si l'on fait l'hypothèse que la molécule d'A. R. N. est une pelote gaussienne, il est possible de calculer le rayon de giration à partir de la valeur de la constante de sédimentation et en utilisant la valeur de la masse moléculaire déterminée par diffusion de la lumière :

$$s = \frac{M(1-\bar{\nu}\rho)}{N\eta_0 P[L^2]^{\frac{1}{2}}},$$

M, masse moléculaire;
$\bar{\nu}$, volume spécifique de la molécule dissoute;
ρ, masse spécifique du solvant;
N, nombre d'Avogadro;
η_0, viscosité du solvant;
L^2, écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne;
P, constante = 5,1.

L'application de cette formule nous fournit un rayon de giration de 620 Å en très bon accord avec les données de diffusion de la lumière. D'autre part, il est possible, toujours dans la même hypothèse, d'utiliser la formule de Flory reliant la viscosité intrinsèque à l'écart moyen :

$$[\eta] = \Phi \frac{[L^2]^{\frac{3}{2}}}{M},$$

Φ étant une constante égale à $2,2.10^{23}$.

On obtient ainsi une valeur du rayon de giration de 550 Å en accord relativement bon avec les données précédentes.

Les résultats exposés plus haut permettent de penser :

1° que l'A. R. N. du V. M. J. N. a une masse moléculaire de $2,3.10^6$ et un S_{20} égal à 21 ;

2° que les préparations d'A. R. N. de V. M. J. N. sont plus stables et beaucoup moins polydisperses que celles de V. M. T.;

3° que la coïncidence des résultats obtenus pour les valeurs du rayon de giration calculées à partir des données de la diffusion de lumière, viscosité et de la sédimentation, permet raisonnablement de penser que la molécule d'A. R. N., dans les conditions expérimentales décrites, puisse être assimilée à une pelote gaussienne : la configuration de l'A. R. N. étant d'autant plus lâche que la force ionique est plus faible;

4° que, par ailleurs, la molécule d'A. R. N. de V. M. J. N. semble plus ramassée que celle de V. M. T. : pour une force ionique de 0,001 M les valeurs de la viscosité sont 3,5 fois plus faibles pour le premier que pour le second.

En somme, bien que possédant une masse moléculaire voisine de celle de l'A. R. N. du V. M. T., l'acide ribonucléique du Virus de la Mosaïque Jaune du Navet semble avoir, en solution, un comportement qui lui est propre.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2625,
(2) R. E. F. MATTHEWS, *Virology*, 12, 1960, p. 521.

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences
et Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

VIROLOGIE. — *Recherches spectrophotométriques dans l'ultraviolet sur l'acide ribonucléique extrait du virus grippal inactivé a l'aide d'ions de cuivre.* Note (*) de MM. **Stefan S. Nicolau**, **Nicolae Drăgănescu**, **Vera Boeru** et **Nicolae I. Ionesco**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans une série de travaux antérieurs (1) à (6), nous avons démontré que les ions d'argent et de cuivre, à une certaine concentration, possèdent une action atténuante sur certains virus, qu'ils transforment en vaccins efficaces. Pour l'étude de l'interaction de l'agent inframicrobien et les ions de métal lourd, nous avons choisi le système virus grippal — ions de cuivre. Nous avons constaté par la suite (6), qu'après la transformation en vaccin du virus grippal pathogène, à l'aide des ions de cuivre, l'ion inactivant peut être mis en évidence aussi bien dans les fractions protéiques que dans l'acide nucléique extrait du virus-vaccin. Le dépistage par voie chromatographique de petites quantités d'acides aminés dans cette fraction nucléique nous a permis de supposer que la présence du cuivre dans cette dernière fraction n'est pas due à sa combinaison avec l'acide ribonucléique, mais plutôt avec celle des acides aminés. Pour vérifier cette hypothèse nous avons entrepris des recherches spectrophotométriques dans l'ultraviolet, dont les résultats font l'objet de cette Communication.

Matériel et méthode. — L'obtention de la suspension purifiée de virus grippal, l'inactivation par les ions de cuivre, ensuite la séparation des fractions protéique et nucléique, ont été antérieurement décrites (6). L'acide ribonucléique extrait a été précipité à l'alcool, celui-ci dissous à nouveau dans une solution de NaCl à 8,5 °/₀₀, puis examiné au spectrophotomètre « VSU.1 », dans le domaine 3 000-2 300 Å (cuve de 1 cm).

Résultats. — Les résultats obtenus sont représentés dans la courbe ci-jointe. En examinant cette courbe par comparaison avec celle obtenue avec l'acide ribonucléique extrait du virus grippal témoin, on a pu constater le fait qu'il n'existe aucune modification de l'acide nucléique décelable dans sa courbe d'absorption dans l'ultraviolet et qui puisse traduire sa combinaison avec l'ion de cuivre. La maximum d'absorption se trouve à 2 580 Å, Les deux courbes donc, celle de l'acide ribonucléique obtenu du virus grippal témoin et celle de l'acide ribonucléique obtenu du virus grippal inactivé à l'aide des ions de cuivre, se superposent de manière parfaite.

Discussion. — Ces résultats indiquent que l'action des ions de cuivre n'aboutit pas à une modification de la structure électronique de l'acide ribonucléique, modification décelable à l'aide du spectre d'absorption dans l'ultraviolet.

En étudiant les spectres d'absorption dans l'ultraviolet de l'acide ribonucléique, traité au formol, Feldman [7] a montré qu'une concentration de formol de 0,03 % ne modifie pas la courbe d'absorption de l'acide nucléique, tandis qu'une concentration de 1 % provoque une augmentation de 14 % sur l'intensité d'absorption, le maximum de la courbe étant déplacé de 20 Å vers les longueurs d'onde plus grandes. Étant donné que le Cu^{++} est un métal de transition ($3\,d^9$), il est bien possible que la méthode de résonance paramagnétique puisse donner des indications certaines sur sa présence dans la fraction des acides nucléiques.

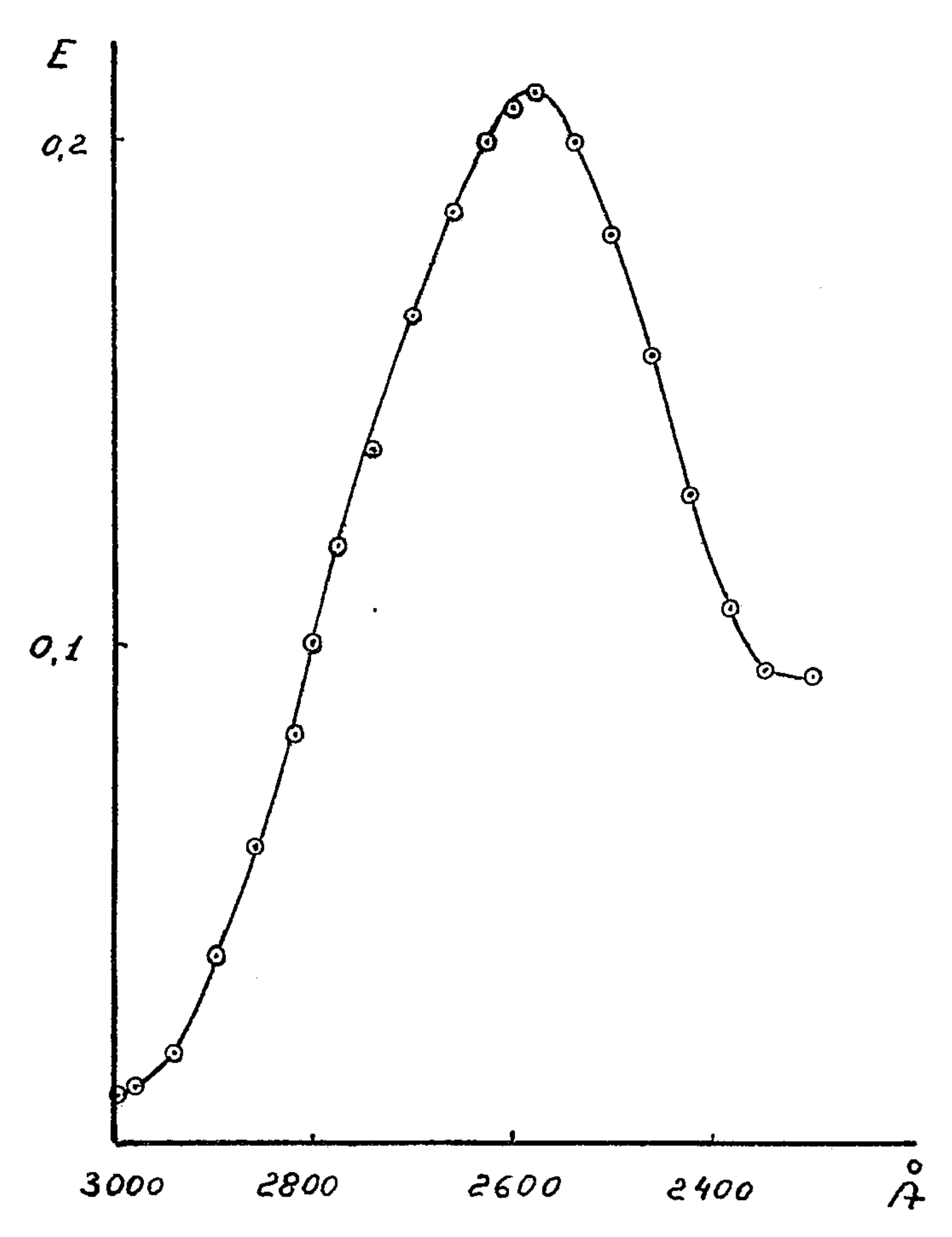


Fig. 1. — La courbe d'absorption dans l'ultraviolet de l'acide ribonucléique, extrait du virus grippal inactivé à l'aide des ions de cuivre.

Conclusions. — L'étude du spectre d'absorbtion dans l'ultraviolet de l'acide ribonucléique extrait du virus grippal inactivé par le nitrate de cuivre, à la concentration de 0,05 %, ne permet de constater aucune modification de la courbe de celui-ci. Tout porte à croire que l'ion de cuivre est lié aux molécules d'acides aminés existant dans l'extrait d'acide nucléique.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) St. S. Nicolau, N. Drăgănescu, Cl. Nicolau et N. I. Ionescu, *St. cerc. inframicrobiol., microbiol., parazitol.*, 9, nº 3, 1958, p. 315.

(2) St. S. Nicolau, N. Drăgănescu, N. I. Ionescu et M. Andreescu, *St. cerc. inframicrobiol.*, 10, nº 3, 1959, p. 267.

(3) St. S. Nicolau, N. Drăgănescu, Cl. Nicolau, B. Fuhrer, E. Gîrd et N. I. Ionescu, *Acta Virologica*, 3 (suppl.), 1959, p. 91.

(4) St. S. Nicolau, *St. cerc. inframicrobiol.*, 11, nº 4, 1960, p. 489.

(5) St. S. Nicolau, N. Drăgănescu et Cien Tin Huai, *St. cerc. inframicrobiol.*, 12, nº 1, 1961, p. 9.

(6) St. S. Nicolau, N. Drăgănescu, N. I. Ionescu, V. Boeru et Cien Tin Huai, *St. cerc. inframicrobiol.*, 12, nº 2, 1961 (sous presse).

(7) M. E. Feldman, *Biochimia*, 25, 1960, p. 937.

(Institut d'Inframicrobiologie de l'Académie de la République Populaire Roumaine.)

CANCÉROLOGIE. — *Sur le rôle éventuel de la nicotine et de ses dérivés de pyrogénation dans les phénomènes de cancérisation.* Note de M. **René Truhaut** et Mlle **Monique de Clercq** (1), présentée par M. René Fabre.

L'étude de la toxicité chronique chez le Rat de pyrolysats de nicotine nous a permis de mettre en évidence l'apparition de sarcomes intestinaux chez des animaux qui avaient reçu ces pyrolysats incorporés à leur eau de boisson. L'agent responsable de la cancérisation pourrait être un métabolite de la nicotine, la cotinine.

Dans le cadre de recherches sur le rôle éventuel de la fumée et des goudrons de tabac dans les phénomènes de cancérisation, nous nous sommes demandés si la nicotine et ses dérivés pyroformés à la température de combustion d'une cigarette, c'est-à-dire au voisinage de 700°, ne seraient pas susceptibles d'intervenir comme facteurs de la prolifération maligne (2), (3).

Nous avons montré antérieurement (2) que, soumise à une pyrolyse rapide à cette température, la nicotine produisait, en plus ou moins grande quantité, dans l'ensemble faible par rapport à la nicotine non transformée, une série de bases pyridiniques, dérivés d'oxydation progressive de la molécule mère. La Note présente relate les effets produits par cet alcaloïde et par ses dérivés de pyrolyse (2) chez des rats intoxiqués d'une façon chronique.

1° Durant environ deux ans, des rats Wistar, par moitié mâles et femelles, ont absorbé journellement dans leur eau de boisson une quantité de pyrolysats de nicotine calculée sur la base de 10 mg par kilogramme d'animaux, compte tenu du volume moyen d'eau absorbé par un rat (10 ml par jour). 30 animaux ont été mis en expérience au départ; la mortalité a atteint 50 % après 19 mois de traitement, ce qui ne représente pas un écart sensible avec l'échelonnement de la mortalité des animaux témoins qui reçurent de l'eau pure durant la même période. Chez les rats soumis à l'ingestion des pyrolysats, deux sarcomes embryonnaires se sont développés, au voisinage de la lumière intestinale chez deux femelles, au cours des 8e et 10e mois de traitement; un troisième animal du même sexe est mort au cours du 17e mois atteint d'un sarcome polymorphe, également au niveau de l'intestin. En outre, plusieurs animaux traités présentaient des phénomènes inflammatoires chroniques intestinaux. Ces lésions n'ont pas été observées chez les rats témoins.

2° Envisageant des études plus approfondies sur les mécanismes des effets toxiques observés, nous avons expérimenté les pyrolysats de nicotine par injection sous-cutanée. Les rats ont reçu une injection hebdomadaire

de 5 mg de pyrolysat de nicotine par kilogramme; aucune lésion n'a été retenue chez les animaux intoxiqués ainsi jusqu'à leur mort.

Ces résultats nous laissent penser que des phénomènes de métabolisme doivent intervenir dans la cancérisation, le mélange toxique ne semblant pas directement cancérigène. Étant donnée la constitution des pyrolysats de nicotine, riche en cette dernière et renfermant au moins une dizaine de composés basiques analogues, nous avons étudié, dans les conditions précédentes, la toxicité chronique de la fraction basique des pyrolysats séparée des corps neutres ou des acides par l'intermédiaire des chlorhydrates des bases; d'autre part, nous avons examiné, dans des conditionse xpérimentales identiques, la toxicité chronique de la nicotine pure.

a. Sur 45 rats ayant absorbé la fraction basique des pyrolysats dans leur eau de boisson, 3 sont morts atteints de sarcomes embryonnaires au niveau de l'intestin; la première tumeur maligne a été détectée chez une femelle au cours du 12ᵉ mois de traitement et les deux autres chez des mâles au cours du 17ᵉ mois d'expérimentation. En outre, au cours du 12ᵉ mois, une femelle est morte en présentant une mastite chronique d'origine inflammatoire au niveau de l'intestin.

Aucun des animaux témoins n'a montré de lésions notables.

b. 45 rats ont reçu dans des conditions identiques de la nicotine pure dans leur eau de boisson à la place des pyrolysats. Un seul animal du sexe mâle, mort au cours du 15ᵉ mois de traitement, a présenté une tumeur maligne siégeant au niveau du foie et des intestins et reconnue de lignée conjonctive.

Nous devons signaler que, dans cette dernière série d'expériences, les animaux ont montré une certaine abstention dans l'absorption régulière de leur boisson et il faut considérer que les doses de nicotine ingérées ont été extrêmement faibles.

En conclusion, au premier abord, nous pouvons penser que le pourcentage d'animaux morts cancéreux dans ces diverses séries d'expériences est faible; cependant, il existe, car nous n'avons relevé aucune lésion, ni de cancérisation ni de précancérisation chez les animaux témoins. Nous devons surtout considérer les doses minimes de chaque substance toxique ingérées journellement par les rats traités, la seule absorbée en quantité pondérable étant la nicotine. En ce qui concerne celle-ci, nous ne devons pas négliger le fait qu'elle est rapidement transformée en différents composés pyridiniques lorsqu'elle est administrée à un animal, ainsi que nous l'avons montré antérieurement ([4]). Ceci nous a conduits à étudier la toxicité de l'un de ses principaux métabolites, la cotinine, et à noter que cette substance possède une action cancérigène réelle lorsqu'elle est administrée *per os* chez le Rat. Les résultats obtenus dans ce domaine feront l'objet d'une

publication détaillée dans laquelle nous étudierons également la toxicité chronique de la cotinine administrée par injection sous-cutanée et par badigeonnage de la peau.

(1) La partie histologique de ce travail a été interprétée par le Docteur Félix Loisillier, M. Jacques Ricard nous a apporté sa collaboration technique.

(2) R. Truhaut et M. de Clercq, *Bulletin du Cancer*, 44, 1957, p. 426.

(3) M. de Clercq, *Pathologie et Biologie*, 9, 1961, p. 349.

(4) R. Thuhaut et M. de Clercq, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 1693.

(*Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène industrielle de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 OCTOBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du **Xe Congrès international de Radiologie**, qui se tiendra à Montréal, Canada, du 26 août au 1er septembre 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Éphémérides nautiques pour l'an* 1962. Ouvrage publié par le Bureau des longitudes spécialement à l'usage des marins.

2° Lucien Scheler. *Antoine-Laurent Lavoisier et le Journal d'histoire naturelle. — Note sur un portrait inconnu de Lavoisier.*

3° Yoshio Okahara. *Constitutional science.* Part III : *The cause and treatment of rheumatism and neuralgia.* — Part IV : *Causes and treatment of hyperpiesia, hypotension and cardiac and renal diseases.*

4° *Institute for clinical and experimental surgery.* Prague. 1951-1961.

5° *Congresso internazionale dell'Automazione.* Organizzato dalla associazione nazionale italiana per l'automazione « A.N.I.P.L.A. ». Torino, 24-26 settembre 1961.

6° Christofor Vazaca. *Analiza şi sinteza sistemelor automate liniare.*

7° A. M. Comşia. *Biologia şi principiile culturii vînatului.*

8° Ilie Vasilescu. *Enzimele.*

9° Tiberiu Ghitescu. *Probleme de chirurgie experimentală vasculară şi cardiacă.*

10° Academia Republicii populare Romîne. *Fauna Republicii populare Romîne. Insecta.* Volumul XI, fascicula 4. *Diptera. Fam. Oestridæ (Strechii)* de G. Dinulescu.

11° Id. Biblioteca medicală. *Poliomielita,* de Şt. S. Nicolau, Al. Rădulescu, N. M. Constantinescu, N. Cajal şi G. Marinescu.

12° Id. Centrul de cercetări antropologice. *Cercetări antropologice în tinutul pădurenilor satul Bătrîna. Monografie*, sub ingrijirea ST.-M. MILCU și HORIA DUMITRESCU.

13° Id. Biblioteca științelor tehnice. V. *Automatica și telemecanica sistemelor energetice*, de C. I. PENESCU. Vol. III.

14° Id. Institutul de geologie, geofizică si geografie. *Probleme de geofizică*. Volumul I.

15° *Acta chirurgiæ plasticæ* (Prague). Vol. I, fasc. 1.

DÉLÉGATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— M. **JOSEPH PÉRÈS**, à la Cérémonie organisée le 18 novembre 1961, à Paris, par la Société Française d'Astronautique, en hommage à **ROBERT ESNAULT-PELTERIE**;

— M. **JEAN-JACQUES TRILLAT**, à la 49e Session de l'**INDIAN SCIENCE CONGRESS**, qui se tiendra à Cuttack, du 3 au 9 janvier 1962.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par microscopie électronique de la polymérisation radiochimique à l'état solide de l'amide acrylique.* Note (*) de MM. **Claude Sella** et **Jean-Jacques Trillat.**

En 1954, Mesrobian et ses collaborateurs ([1]) montraient la possibilité d'amorcer par irradiation la polymérisation de l'amide acrylique à l'état solide. Depuis, ce type de polymérisation a été signalé pour un nombre sans cesse croissant de monomères solides et s'est révélé être un phénomène assez général. Les recherches publiées sur cette question traitent surtout des aspects cinétiques de ces réactions et de nombreuses questions restent obscures en particulier en ce qui concerne le lieu de la réaction et les mécanismes d'amorçage, de propagation et de terminaison.

Le cas de l'amide acrylique est l'un des mieux connus. Deux groupes d'auteurs ([2]) à ([5]) et ([6]), ([7]) ont en effet étudié en détail la cinétique de la polymérisation de ce monomère, initiée par les rayons γ et ont essayé d'en déduire des hypothèses sur le mécanisme de la réaction. L'étude de l'évolution des diagrammes de rayons X du cristal de monomère au cours de la polymérisation ([3]) et l'examen au microscope optique de la progression de la réaction dans le cristal d'acrylamide ([5]) leur ont permis de penser que la polymérisation n'était pas homogène dans le cristal et que monomère et polymère formaient deux phases séparées. Pour préciser ces derniers points, nous avons suivi au microscope électronique les différents stades de la polymérisation d'un monocristal d'acrylamide pur ayant été soumis à l'irradiation d'un faisceau de rayons X. Le monomère utilisé a été purifié par recristallisation dans l'acétone. Son point de fusion est de 85°C. Les monocristaux étudiés ont été préparés soit par fusion sur une lame de verre et recristallisation lente du monomère, soit en laissant cristalliser sur une lame de verre des solutions d'amide acrylique dans l'eau ou dans l'acétone. De tels cristaux observés au microscope optique présentent un faciès formé de terrasses et de marches cristallines dont la surface examinée au microscope électronique est très lisse et très plane et ne présente aucun détail remarquable. Ces cristaux ont été irradiés par un faisceau de rayons X produit par un tube à anticathode de cobalt fonctionnant sous 45 kV avec un débit de 15 mA. L'échantillon est placé à quelques centimètres de la fenêtre du tube pendant des temps allant de quelques minutes à plusieurs heures. La température du cristal au cours de l'irradiation est d'environ 25°. Les cristaux ainsi irradiés sont examinés au microscope électronique par la méthode de réplique directe avec extrac-

tion des particules de polymère qui se sont formées à la surface et au voisinage de la surface du cristal de monomère. L'acrylamide non transformée est dissoute dans le méthanol. Nous avons également effectué des répliques directes classiques, le monomère et le polymère étant alors éliminés par dissolution dans l'eau. Les répliques directes étant réalisées sous vide, il se produit une très légère sublimation du monomère, ce qui contribue à mettre à nu les particules de polymère formé au voisinage de la surface du cristal.

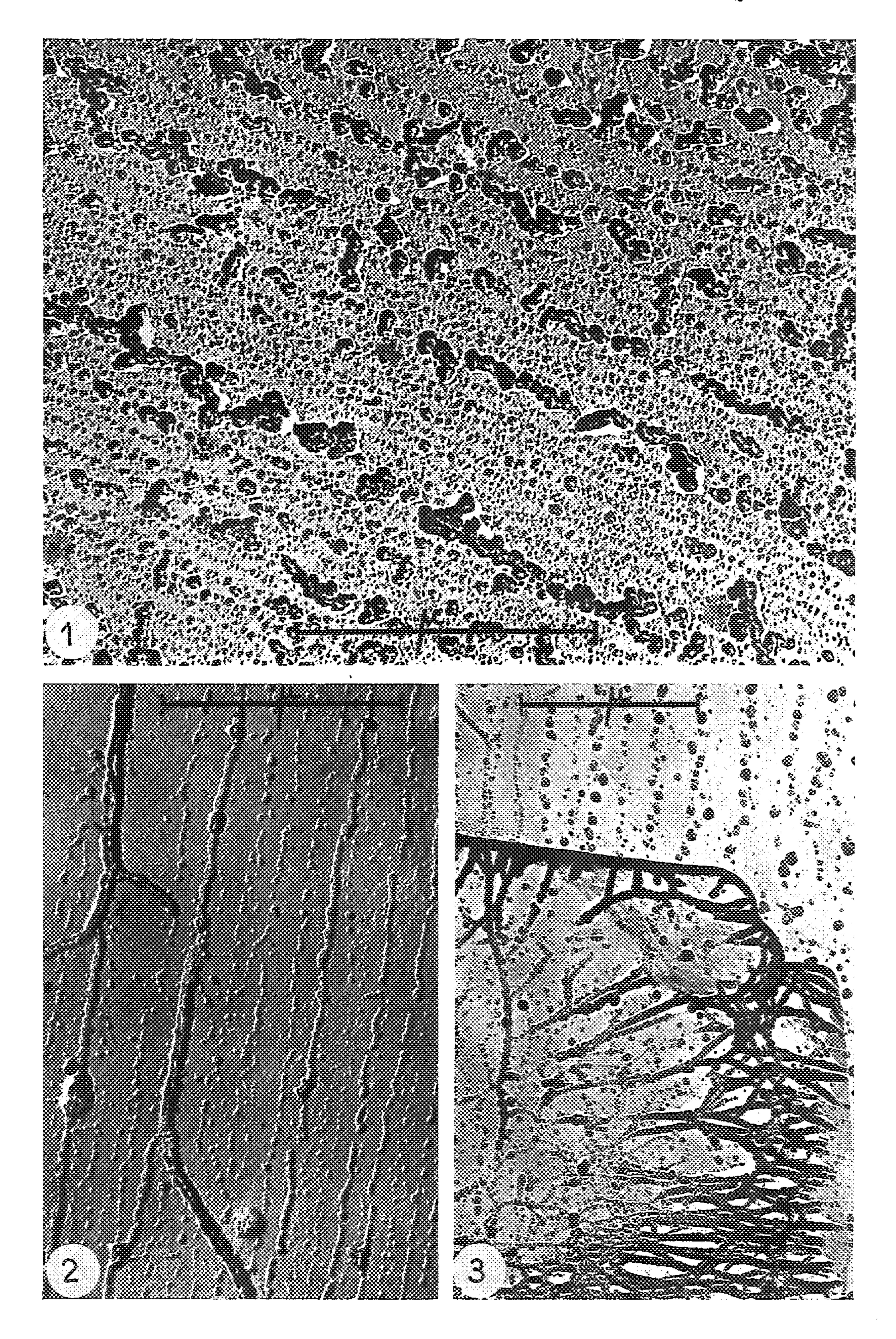
Ces techniques d'observations permettent de suivre en fonction du taux de conversion les différents stades de la polymérisation et de montrer en particulier que la formation du polymère ne s'effectue pas au hasard, mais qu'elle prend naissance et progresse à partir de points très localisés, vraisemblablement liés aux défauts ponctuels et aux dislocations du cristal solide de monomère. On observe d'abord une sorte de ponctuation due à des microparticules de polymère alignées suivant une direction cristallographique simple du cristal de monomère (*fig.* 1). Ces particules ont une forme globulaire. Les plus petites ont un diamètre de l'ordre de 20 Å, limite de la résolution de la méthode d'observation, et correspondent à une macromolécule formée de quelques unités monomériques seulement. Chaque particule représente donc une macromolécule en croissance. La taille de ces particules augmente d'ailleurs avec le taux de conversion et dans le même sens que la masse moléculaire du polymère formé. Le fait que la macromolécule en croissance conserve une forme globulaire indique que la croissance de la chaîne se fait au hasard avec les différentes molécules de monomère qui se trouvent à l'interface polymère-monomère, à proximité de l'extrémité de la chaîne croissante. Un tel mécanisme interdit évidemment toute stéréorégularité dans la macromolécule formée, ce qui est d'ailleurs confirmé par la structure totalement amorphe du polymère obtenu. Il implique, en outre, une certaine mobilité des molécules dans le solide.

En continuant l'irradiation, ces microparticules globulaires se développent et peuvent atteindre des dimensions de l'ordre de 300 à 400 Å et plus. Quand la fréquence et la taille de ces germes sont suffisantes, on obtient dans les directions cristallographiques du monomère solide suivant lesquelles ces particules étaient alignées, de véritables fibres analogues à celles visibles sur les figures 2, 3, 4 et 5. Sur la figure 3, on peut voir à la fois les deux aspects caractéristiques, d'une part des microparticules isolées alignées suivant une direction simple du cristal de monomère, et

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Nucléation des microparticules de polymère au début de l'irradiation du cristal de monomère solide (G × 50 000).

Fig. 2 et 3. — Alignements de microparticules isolées et formation de fibres de polymère [G × 40 000 (*fig.* 2) et 30 000 (*fig.* 3)].


1
2
3

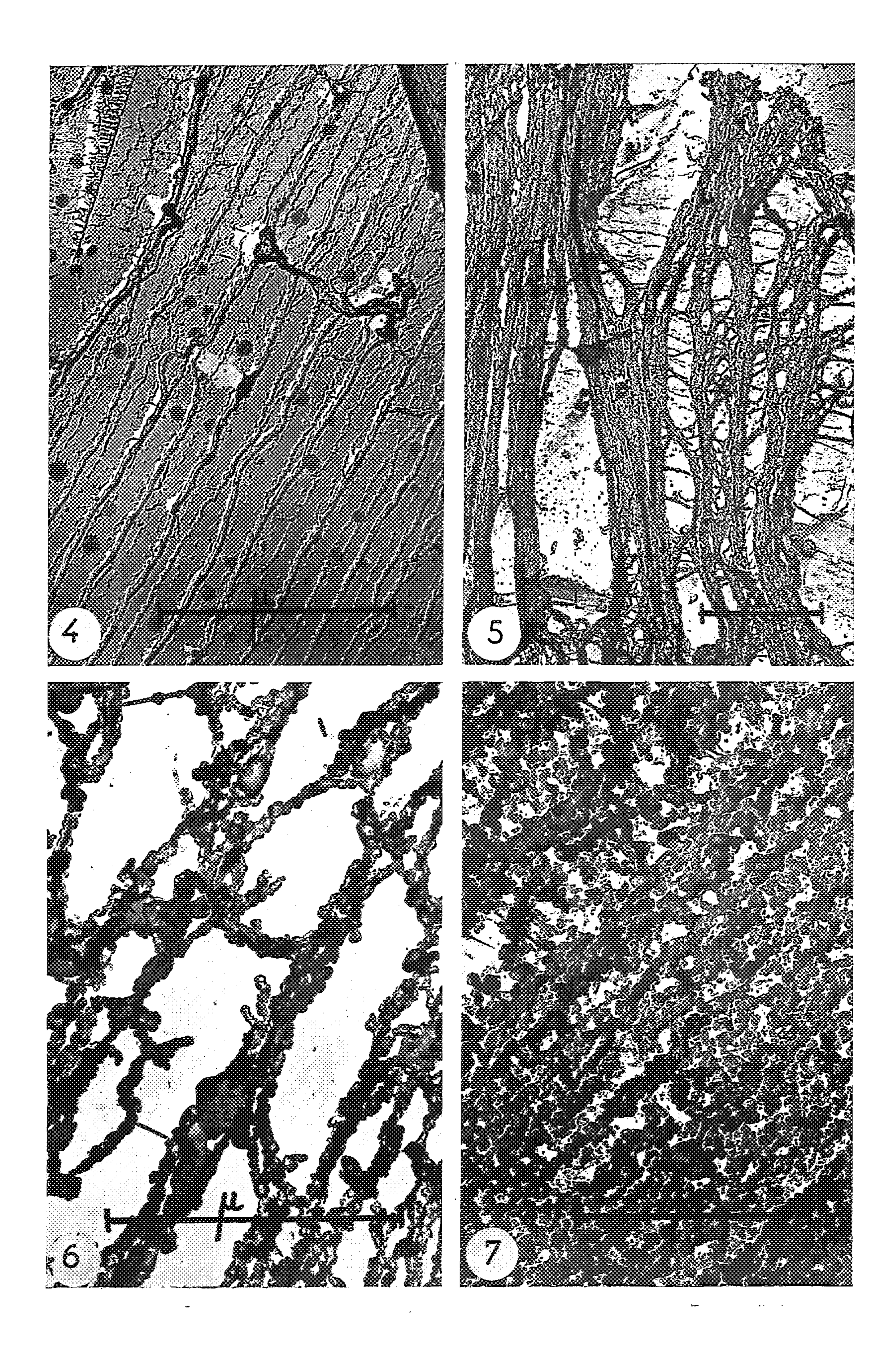

4
5
6
μ
7

Fig. 4. — Systèmes de fibres parallèles (G × 40 000).

Fig. 5. — Structure d'une région plus fortement polymérisée (G × 20 000).

Fig. 6. — Structure fine des fibres formées par juxtaposition de particules globulaires de polymère (G × 50 000).

Fig. 7. — Aspect d'une région complètement polymérisée (G × 40 000).

d'autre part, la formation de fibres dans la même direction et dans la direction perpendiculaire; ces fibres ayant pris naissance sur les bords d'une marche cristalline. Sur les figures 4 et 5, ces systèmes de fibres envahissent progressivement tout le cristal de monomère. On retrouve encore ces aspects fibreux orientés même dans les régions les plus fortement polymérisées comme celles représentées sur la figure 5. Ces fibres examinées à plus fort grossissement présentent une structure fine caractérisée par une juxtaposition de microparticules globulaires (*fig.* 6).

En conclusion, cette étude, en matérialisant directement les phénomènes, montre bien le *caractère hétérogène* de la polymérisation à l'état solide avec une séparation très nette des deux phases monomère-polymère. Elles permettent aussi de penser que l'amorçage de la réaction est essentiellement lié aux défauts ponctuels et aux dislocations qui préexistent dans le cristal de monomère, ou qui sont créés soit par l'irradiation, soit par les contraintes et déformations qui accompagnent la polymérisation. Seule la nucléation des germes est contrôlée par les défauts du cristal de monomère. Par contre, la propagation de la chaîne à partir de ces germes continue au hasard à l'interface polymère-monomère, ce qui explique la forme globulaire des macromolécules en croissance et leur absence de stéréorégularité. Des études complémentaires sont en cours de façon à analyser plus quantitativement la cinétique du phénomène, l'influence des conditions d'irradiation (intensité du rayonnement, température, etc.) ainsi que le rôle des imperfections des cristaux de monomère. D'autres monomères polymérisables à l'état solide seront également étudiés par cette méthode.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) A. G. Restaino, R. B. Mesrobian, D. S. Ballantine et G. J. Dienes, *Symp. Intern. Chim. Macromol.*, Milano-Torino, 1954; *Ricerca Scient. Suppl.*, 178, 1955.

(2) B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine et P. Colombo, *J. Pol. Sc.*, 44, 1960, p. 177.

(3) G. Adler et W. Reams, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1698.

(4) G. Adler, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 848.

(5) G. Adler, D. Ballantine et B. Baysal, *Symp. Int. Chim. Macromol.*, Moscou, 1960; *J. Pol. Sc.*, 48, 1960.

(6) H. Morawetz et T. A. Fadner, *Makromol. Chem.*, 34, 1959, p. 162.

(7) T. A. Fadner et H. Morawetz, *J. Pol. Sc.*, 45, 1960, p. 475.

(*Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles recherches sur la néoformation de racines par des tissus de Topinambour cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Roger Gautheret.**

Les expériences relatées dans la présente Note suggèrent que les tissus contiendraient un précurseur de rhizocaline qui s'épuiserait à l'obscurité mais se transformerait à la lumière en rhizocaline susceptible de demeurer stable à l'obscurité.

Une théorie classique due à Bouillenne ([1]) suppose que la néoformation des racines serait due à l'action conjuguée de trois facteurs : l'auxine, une hormone spécifique capable de circuler dans les tissus (rhizocaline mobile) et enfin une enzyme localisée dans certaines cellules. Cette théorie repose sur les résultats d'observations et d'expériences précises, mais elle est encore en grande partie hypothétique.

Ayant constaté ([2]) que les tissus d'une nouvelle variété de Topinambour (Violet de Rennes) produisaient régulièrement des racines sous l'influence d'acide naphtalène-acétique, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'utiliser ce matériel pour éprouver la validité de la théorie de Bouillenne. Ces tissus, rappelons-le, donnent naissance à des racines à condition d'être exposés à la lumière; l'optimum de température est fixé à 26° et la dose optimale d'acide naphtalène-acétique à 10^{-6}. Nous avons adopté ces conditions dans toutes les expériences qui vont être relatées ici.

Tableau I.

Action de divers éclairements sur la néoformation de racines par des tissus de Topinambour cultivés in vitro.

Les explantats furent cultivés à 26° dans un milieu contenant 10^{-6} d'acide naphtalène acétique.

Éclairement journalier (h).	Nombre de racines néoformées par 24 explantants — après 15 jours de culture.	après 17 jours de culture.	après 20 jours de culture.	après 26 jours de culture.	après 28 jours de culture.	après 35 jours de culture.	après 42 jours de culture.
1.......	0	2	3	5	7	12	12
2.......	0	1	4	5	13	13	13
4.......	0	0	10	11	13	16	19
6.......	1	2	10	14	16	20	25
8.......	1	5	14	17	22	27	29
12.......	4	17	39	39	40	41	41
15.......	3	3	22	31	31	31	34
18.......	3	7	24	28	36	36	36
24.......	7	9	28	36	37	37	37
0.......	0	0	0	0	2	4	6

Une première série d'essais a consisté à soumettre des fragments de rhizomes à un éclairage journalier de 500 lx d'une durée de 1 à 24 h (tubes luminescents du type atlas 40 W, 4 300°K). Des racines ont commencé à

apparaître 15 jours après la mise en culture (tableau I) : nous avons immédiatement constaté qu'elles étaient d'autant plus nombreuses que la durée de l'éclairement journalier avait été plus longue. Par la suite, le nombre des racines a continué à augmenter, d'abord assez rapidement puis plus lentement et finalement les processus de néoformation ont cessé au bout d'une quarantaine de jours (tableau I). Une heure d'éclairement par jour avait suffi à provoquer la néoformation de racines mais le nombre des racines était de plus en plus élevé à mesure qu'on augmentait la durée de l'éclairement journalier, du moins jusqu'à ce qu'elle atteigne 12 h par jour; au-delà le nombre des racines néoformées était stabilisé.

Les résultats de ces premiers essais sont évidemment en accord avec la théorie de Bouillenne car ils suggèrent que la lumière provoquerait la mobilisation d'un facteur interne susceptible d'induire plus ou moins directement la rhizogenèse; ce facteur serait totalement mobilisé à partir d'un niveau d'éclairement donné qui, dans le cas de nos essais, correspondrait à 12 h par jour.

TABLEAU II.

Induction de phénomènes de rhizogenèse sous l'action d'une lumière continue suivie d'un transfert à l'obscurité.

Les explantats furent cultivés à 26°
dans un milieu contenant 10^{-6} d'acide naphtalène acétique.

Nombre de jours d'éclairement continu ayant précédé le transfert des cultures à l'obscurité.....	0	5	10	15	20
Nombre de racines néoformées par 24 explantats 38 jours de culture..........................	10	57	72	86	110

Nous avons entrepris d'autres expériences dans les mêmes conditions que précédemment mais les tissus étaient exposés à une lumière continue puis transportés à l'obscurité après 5, 10, 15 et 20 jours de culture. Au moment où nous les avons transférés à l'obscurité les explantats n'avaient encore produit aucune racine du moins dans le cas des cultures n'ayant été exposées que 5 et 10 jours à la lumière. L'examen du tableau II qui résume les résultats de cet essai permet de constater qu'une brève exposition à la lumière (5 jours) a provoqué la néoformation de nombreuses racines au cours du séjour ultérieur à l'obscurité. Tout se passait donc comme si la lumière avait provoqué l'élaboration d'un facteur rhizogène ne se détruisant pas à l'obscurité.

TABLEAU III.

Néoformation de racines par des fragments de rhizomes de Topinambour ayant été cultivés à l'obscurité puis exposés à une lumière continue.

Les explantats furent cultivés à 26°
dans un milieu contenant 10^{-6} d'acide naphtalène acétique.

Nombre de jours d'obscurité ayant précédé le transfert des cultures à la lumière continue...	0	5	10	15	20	25	38
Nombre de racines néoformées par 24 explantats après 49 jours de culture..................	90	29	20	18	17	10	7

Nous avons réalisé l'essai inverse, c'est-à-dire cultivé des tissus à l'obscurité et transféré ceux-ci à la lumière après 5, 10, 15, 20, 25 et 38 jours de culture. Nous avons constaté avec surprise qu'un séjour même bref (5 jours) à l'obscurité avait atténué considérablement la faculté de rhizogenèse des explantats. Or, ceux-ci s'étaient fort bien développés en produisant des cals exubérants; il ne s'agissait donc pas d'un effet dépresseur général dû à l'absence de lumière. On doit admettre que les tissus renfermaient un précurseur de facteur rhizogène qui se serait épuisé au cours de la prolifération à l'obscurité mais avait pu être transformé sous l'influence de la lumière en un facteur de rhizogenèse qui, lui, aurait été stable à l'obscurité.

Ces résultats, on le voit, s'inscrivent dans le cadre de la théorie de Bouillenne en précisant certains de ses aspects. Tout se passe, en effet, comme si la rhizocaline dérivait d'un précurseur dont la transformation, au moins dans le matériel sur lequel nous avons travaillé ne s'opère qu'à la lumière.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. BOUILLENNE, *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc., 41, 1955, p. 1352-1366.

(2) R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2791.

(*Laboratoire de Biologie végétale*, 1 *P. C. B.*)

ASTRONOMIE. — *Sur l'âge et la rotation des étoiles galactiques.* Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur montre comment la discontinuité observée pour la classe F 5 dans la vitesse de rotation stellaire, marque l'époque de l'expulsion, des étoiles proches, du Noyau galactique.

O. Struve ([1]) a attiré l'attention sur le fait que pour les étoiles de la série principale, la rotation stellaire, très rapide depuis O jusqu'à F 5, devient ensuite très lente jusqu'à M. Il suggère que la perte du moment angulaire est due à la formation d'un système planétaire. Nous voulons montrer comment les conceptions que nous avons développées depuis une vingtaine d'années, s'accordent avec cette hypothèse.

1. Nous avons attribué ([2]) la genèse des nouvelles étoiles aux collisions stellaires quasi centrales et celle des systèmes planétaires aux collisions rasantes, ayant lieu au centre des Amas globulaires et des Noyaux galactiques. L'âge du système solaire étant de $4{,}5.10^9$ ans et la durée de sa révolution différentielle galactique de 250.10^6 ans, l'évolution de la Galaxie implique qu'il a pris naissance au sein du Noyau de la Galaxie.

Dans notre région solaire, où la distance moyenne interstellaire est de 6 années-lumière et la vitesse du Soleil de 20 km/s, la probabilité d'une collision entre deux étoiles solaires n'est que de 10^{-16} en 10^5 ans, c'est-à-dire pratiquement nulle, comme l'a montré Poincaré. Au centre d'un Amas globulaire ou d'un Noyau galactique, au contraire, cette distance moyenne est de l'ordre de 5 unités astronomiques, la vitesse d'agitation stellaire est, au moins, 10 fois plus grande, et une telle interaction a lieu tous les 270 000 ans.

Dans la théorie des « cycles cosmiques » que nous avons exposée, les étoiles nouvelles naissent dans ces amas en même temps que leurs éléments chimiques. Les âges des éléments, des étoiles et des galaxies, sont du même ordre de grandeur.

2. A. R. Sandage a présenté au Symposium du Vatican de 1957, un diagramme de Hertzsprung-Russell des amas ouverts sur lequel il a cherché à préciser leur âge par des considérations théoriques thermonucléaires. Les étoiles de la série principale montrant une relation linéaire en fonction d'échelles exponentielles de luminosité et de température superficielle, nous avons cherché à préciser ces âges, en dehors de toute considération théorique, au moyen d'une échelle également exponentielle inverse des luminosités, ajustée sur deux points connus : l'âge du type O, de l'ordre du méga-ans et celui du Soleil : 6.10^9 ans, en admettant pour celui-ci, l'âge mesuré des radioéléments du système solaire. Cette échelle, qui exige cinq modules pour englober toute la série principale, s'étend de 10^6 ans à 100.10^9 ans et s'accorde raisonnablement avec les estimations de Sandage.

Cette échelle longue de l'évolution stellaire s'accorde mieux avec la durée probable de l'évolution galactique que les échelles courtes. Elle est largement compatible avec le rayonnement des Naines G, K, M. Elle implique que l'expansion de l'espace est un phénomène relativement très récent, vraisemblablement local et passager.

Cette échelle montre que le type F 5, dont la température superficielle est de 6 500°K, correspond à l'âge de 3.10^9 ans. D'après la théorie, cet âge marque une discontinuité qui correspondrait à l'expulsion par le Noyau galactique, des étoiles proches. Toutes ces Naines de F 5 à M, ont perdu leur moment angulaire au cours d'un séjour d'au moins 3.10^9 ans au sein du Noyau et sont demeurées inchangées depuis. Les interactions stellaires les ont dotées de systèmes planétaires ou, tout au moins, ont expulsé leur gaz superficiel avec une grande vitesse.

Alors que ces Naines G, K, M, se comptent par milliers dans un rayon de 100 années-lumière, les étoiles à haute température B, A, F, se comptent seulement par dizaines. Il y a une discontinuité entre les deux groupes, car ils n'ont pas la même origine. Ces dernières sont trop jeunes pour provenir du Noyau galactique et ont été apportées aux spires de la Galaxie par les Amas globulaires qui s'y sont incorporés et dispersés en Amas ouverts en moins de 3.10^9 ans. Leur jeunesse et leur rareté font qu'elles n'ont pas eu le temps, dans ces Amas, de perdre leur moment angulaire primitif.

3. Les collisions stellaires quasi centrales que nous invoquons entre deux Naines rouges, ou deux hyperdenses, — c'est-à-dire les plus nombreuses — s'accompagnent de la synthèse thermonucléaire de nouveaux éléments. Il en résulte un gaz atomique à très haute température, qui se détend très loin en se refroidissant, en donnant naissance à une Géante rouge. Au lieu de faire exploser un impossible « Atome primitif » hyperdense, nous faisons exploser, par collision, ces étoiles, individuellement et perpétuellement. Ainsi s'évanouit l'objection que l'Univers est nécessairement d'origine récente, puisque le cycle proton-proton est irréversible et que l'hydrogène est bien plus abondant que l'hélium. Ces collisions s'accompagnent d'une émission de rayons cosmiques, d'électrons relativistes et d'ondes hertziennes. L'étoile géante sera douée d'un moment angulaire élevé, la collision étant, le plus souvent, excentrique, mais d'une rotation d'abord très lente, qui s'accélèrera durant la contraction gravitationnelle en conduisant aux étoiles à haute température à vie courte et à rotation rapide. Ces étoiles, une fois incorporées à notre région galactique, n'auront plus aucune chance d'y perdre leur moment angulaire, ce qui explique la discontinuité observée.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) O. STRUVE, *Sky and Tel.*, 19, 1960, p. 154-156.

(2) A. DAUVILLIER, *Cosmologie et chimie*, 1 volume de 152 pages, *L'origine des planètes*, 1 volume de 224 pages, Presses Universitaires de France, Paris, 1955 et 1956.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Deux modèles vérifiant certains axiomes de la théorie des ensembles de Gödel, et construits dans la théorie des ensembles arithmétiques de Kleene. Validité des axiomes.* Note (*) de M. **André Chauvin**, présentée par M. Gaston Julia.

On examine la validité de chacun des axiomes de Gödel dans les modèles M_1 et M_2, obtenus dans une Note précédente ([1]). En plus de certains axiomes classiques, l'axiome affirmant l'hypothèse du continu, et un axiome affirmant que toute classe est une partie d'un ensemble, sont vérifiés dans M_1 et M_2.

On utilisera les notations de *The consistency of the continuum hypothesis* de Kurt Gödel ([2]) et, notamment, on désignera les axiomes par A_1 à A_4, B_1 à B_8, C_1 à C_4, D et E.

Il est clair que dans chacun des modèles M_1 et M_2, les axiomes A_1 et A_2 sont valides.

Les axiomes de l'égalité

$$X = X,$$
$$X = Y \rightarrow (\mathfrak{A}(X) \rightarrow \mathfrak{A}(Y))$$

(où $\mathfrak{A}$ désigne une proposition quelconque), admis implicitement par Gödel, sont vrais dans les modèles M_1 et M_2.

L'axiome d'extensionnalité, A_3, est vrai dans M_2 mais non dans M_1, car chaque ensemble de Kleene n'a qu'un seul *plus petit* numéro, mais peut en avoir d'autres. On sait que certains auteurs ([3]) considèrent comme non nécessaire l'axiome d'extensionnalité.

L'axiome du couple

$$A_4: \quad (x)(y)(Ez)(u)(u \in z \equiv u = x \vee u = y)$$

est vrai dans le modèle M_1 si et seulement si z est un numéro de l'ensemble récursivement énumérable formé des deux entiers naturels x et y; il est vrai dans le modèle M_2 si et seulement si z est le plus petit numéro de cet ensemble. Nous désignerons par $\{xy\}_1$ un numéro quelconque et par $\{xy\}_2$ le plus petit numéro de cet ensemble. Nous poserons, en imitant les notations de Gödel :

$$\{x\}_i = \{xx\}_i, \qquad \langle xy \rangle_i = \{\{x\}_i\{xy\}_i\}_i,$$
$$\langle xyz \rangle_i = \langle x \langle yz \rangle_i \rangle_i, \qquad \langle x_1 x_2 \ldots x_n \rangle_i = \langle x_1 \langle x_2 \ldots x_n \rangle_i \rangle_i,$$

où $i = 1, 2$. Nous pourrons supprimer l'indice i quand il n'y aura pas de confusion à craindre.

On voit aisément que $\langle x_1x_2\ldots x_n\rangle_i = \langle y_1y_2\ldots y_n\rangle_i$ entraîne $x_1 = y_1$, $x_2 = y_2$, ..., $x_n = y_n$ (et réciproquement pour $i = 2$). Donc la relation $z = \langle x_1x_2\ldots x_n\rangle_i$ équivaut à l'ensemble de relations :

$$x_1=f_1^i(z), \qquad x_2=f_2^i(z), \qquad \ldots, \qquad x_n=f_n^i(z),$$

f_1^i, f_2^i, ..., f_n^i étant des fonctions de z définies lorsque z est numéro (respectivement, plus petit numéro) d'un ensemble récursivement énumérable d'entiers convenable. En utilisant ce résultat, on démontre le

Théorème. — *Si* K $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ *est une relation de Kleene de variables libres (fictives ou non)* $x_1, x_2, \ldots, x_n$, *il existe* U *tel que*

$$\langle x_1x_2\ldots x_n\rangle_i \in_i \mathrm{U} \equiv \mathrm{K}(x_1, x_2, \ldots, x_n).$$

Remarque. — On voit immédiatement que toute relation $\langle x_1x_2\ldots x_n\rangle_i \in_i \mathrm{U}$ est une relation de Kleene K $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

Les axiomes B de construction de classes de Gödel sont vrais dans les modèles M_i, en interprétant les lettres comme les ordinaux plus petits que 2ω, les minuscules comme les entiers naturels, $\langle\ \rangle$ comme $\langle\ \rangle_i$, $\in$ comme $\in_i$. Ceci résulte du théorème précédent et de la remarque.

Notons que l'axiome :

(G) $$(\mathrm{E}v)(x)(x\in v)$$

qui ne figure pas parmi les axiomes de la théorie des ensembles de Gödel, est vrai dans les modèles M_i, si v est numéro (respectivement, plus petit numéro) de la propriété de Kleene $(\mathrm{E}u)(a = a)$ qui définit l'ensemble récursivement énumérable de tous les entiers naturels : à partir de maintenant nous réserverons la lettre v pour désigner un tel numéro (on remplacera alors la variable v dans les axiomes de Gödel par w). La proposition

(H) $$(\mathrm{X})(\mathrm{X}\subseteq v)$$

est vraie dans les modèles M_i, en interprétant $\subseteq$ comme $\subseteq_i$, défini par $\mathrm{X}\subseteq_i\mathrm{Y}\equiv (u)(u\in_i\mathrm{X} \rightarrow u\in_i\mathrm{Y})$. On interprteéra de même $\subset$ comme $\subset_i$, où, par définition, $\mathrm{X}\subset_i\mathrm{Y}\equiv\mathrm{X}\subseteq_i\mathrm{Y}.\ \mathrm{X}\neq\mathrm{Y}$. Remarquons que $(x)(x\in v)$ est vraie dans M_i et donc qu'on a en particulier dans $\mathrm{M}_i : v\in v$.

Il est clair que les axiomes C_2 et C_3 de Gödel sont vrais dans M_i (il suffit de prendre $y = v$).

L'axiome C_1 de l'infini est vrai dans M_i si nous remplaçons dans cet axiome a par A : on le voit en faisant appel aux propriétés des ensembles complémentaires des ensembles créateurs. Puisque $\mathrm{A}\subseteq v$ est vraie dans M_i, l'axiome

(C_1) $$(\mathrm{E}u)(\mathrm{EA})(\mathrm{A}\subseteq u).\overline{\mathfrak{E}_{\mathfrak{m}}(\mathrm{A})}.(x)(x\in\mathrm{A}\rightarrow(\mathrm{E}y)(y\in\mathrm{A}.x\subset y)))$$

qui est un axiome de l'infini plus faible que C_1, est vrai dans M_i (en prenant $u = v$). On peut, au lieu de l'axiome de l'infini, écrire tous les axiomes :

(m) $$(\mathrm{E}x_1)(\mathrm{E}x_2)\ldots(\mathrm{E}x_m)(\Pi(x_i\neq x_j).\Pi(x_i\in v))$$

pour $m = 1, 2, \ldots, n, \ldots$, où $\Pi(x_i \neq x_j)$ et $\Pi(x_i \in \varphi)$ sont respectivement les conjonctions de toutes les propositions $x_i \neq x_j$ et $x_i \in \varphi$ pour $1 \leqq i, j \leqq m$. Tous ces axiomes sont vrais dans M_1 et M_2.

Les axiomes C_4 et ZE (axiome de séparation de Zermelo) sont vrais dans M_i, si l'on y remplace y par Y, et peuvent être vrais dans M_i, sans ce remplacement, dans certains cas. Comme $Y \subseteq_i \varphi$, les axiomes :

$$(C_4) \quad (x)(A)(\mathrm{Un}(A) \rightarrow (EY)(Ez)(Y \subseteq z.(u)(u \in Y \equiv (Ew)(w \in x.\langle uw \rangle \in A)))),$$
$$(x)(A)(EY)(Ez)(Y \subseteq z.(u)(u \in Y \equiv u \in x.u \in A))$$

sont vrais dans M_i (en prenant $z = \varphi$); dans certains cas on peut prendre y au lieu de Y.

L'axiome D de von Neumann entraîne $(x)(\overline{x \in x})$; il est donc faux dans M_i, puisque $\varphi \in_i \varphi$.

On démontre que l'axiome E de choix est vrai dans M_i.

L'axiome affirmant l'hypothèse du continu est, sous une forme très générale, la négation de :

$$(Ea)(Eb)(Ec)(Ed)(EG)\big(\mathrm{Inf}(a).G$$
$$= \mathfrak{P}(a).b \subseteq c.\mathrm{Biun}(a, b).\overline{\mathrm{Biun}(a, c)}.d \subseteq G.\mathrm{Biun}(c, d).\overline{\mathrm{Biun}(c, G)}\big),$$

Inf (a), c'est-à-dire « a est infini », signifie ici que l'ensemble a contient une partie en correspondance biunivoque avec une classe Y satisfaisant l'axiome de l'infini de Gödel (où l'on a remplacé a par Y). Biun(x, y) signifie « il y a une correspondance biunivoque entre les ensembles x et y ». $\mathfrak{P}(a)$ désigne la classe des parties de l'ensemble a. On démontre que dans M_i l'hypothèse du continu est vraie.

Le modèle M_2 démontre la non contradiction — d'une façon qui ne satisfait pas aux exigences de Hilbert, mais qui est néanmoins rigoureuse — d'une théorie des ensembles G', qui ne diffère de celle de Gödel (à un changement sans importance près de l'axiome de l'infini) qu'en ce que les classes Y définies par l'axiome C_4 ou l'axiome de séparation de Zermelo n'y sont pas nécessairement des ensembles y, c'est-à-dire ne peuvent pas toujours nécessairement être considérées comme des éléments. En revanche, on peut toujours ajouter à G', sans contradiction, un axiome qui affirme que toute classe est partie d'un ensemble, alors que dans la théorie des ensembles de Gödel toute classe est seulement partie d'une classe, par exemple de la classe universelle V, qui est formée de tous les ensembles, mais n'est pas elle-même un ensemble. De plus, on peut ajouter encore à G', sans contradiction, l'axiome de choix et l'axiome affirmant l'hypothèse du continu.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1394.

(2) K. Gödel, *The consistency of the continuum hypothesis* (*Ann. Math. Studies*, n° 3, Princeton University Press, 1940).

(3) *Voir* Fraenkel et Bar-Hillel, *Foundations of set theory*, 11, section 3, p. 190, North-Holland Publishing Co, Amsterdam, 1958.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur les solutions analytiques d'une équation différentielle-fonctionnelle d'ordre* 1. Note (*) de MM. **Igor Gumowski** et **Michel Clergue**, transmise par M. Léopold Escande.

On montre au moyen d'une méthode numérique que dans certaines conditions la solution analytique d'une équation différentielle-fonctionnelle d'ordre 1 peut être déterminée d'une façon unique par une seule condition initiale.

Considérons l'équation différentielle-fonctionnelle linéaire

$$\dot{u}(t) = -u(t-r), \tag{1}$$

où r est un paramètre réel. Schrüer [1] a montré que toutes les solutions de (1) peuvent s'exprimer sous la forme

$$u(t) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k e^{\gamma_k t}, \tag{2}$$

où les C_k sont des constantes et les γ_k sont des racines de l'équation caractéristique

$$\gamma + e^{-\gamma r} = 0, \tag{3}$$

rangées dans l'ordre de leurs modules croissants. Pour obtenir de la solution générale (2) une solution particulière, il faut donc imposer essentiellement une infinité de conditions initiales.

L'infinité de conditions initiales peut être remplacée, au moins dans certains cas, par une seule condition initiale

$$u(0) = u_0 \tag{4}$$

et une propriété générale de la solution cherchée. Considérant $u(t)$ comme une fonction à deux variables t et r, montrons que l'analyticité de $u(t)$ par rapport à t et r peut jouer le rôle de cette condition générale. En effet, (1) et (4) sont équivalents à l'équation intégrale

$$u(t) = -\int u(t-r)\,dt + u_0 + C, \tag{5}$$

où l'intégrale est considérée comme une intégrale indéfinie et C est une constante telle que $u(0) = u_0$. L'équation (5) peut se résoudre au moyen des itérations successives du type de celles de Picard. Supposant $u_0(t) = u_0$, on obtient alors

$$(6)\quad \begin{cases} u_1(t) = u_0(1-t), \\ u_2(t) = u_0\left[1-(1+r)t+\frac{1}{2}t^2\right], \\ u_3(t) = u_0\left[1-\left(1+r+\frac{3}{2}r^2\right)t+\frac{1}{2}(1+2r)t^2-\frac{1}{6}t^3\right], \\ u_4(t) = u_0\left[1-\left(1+r+\frac{3}{2}r^2+\frac{8}{3}r^3\right)t+\frac{1}{2}(1+2r+4r^2)t^2-\frac{1}{6}(1+3r)t^3+\frac{1}{24}t^4\right], \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Il est évident que lorsque $n \to \infty$ les itérations $u_n(t)$ de (6) ont comme limite la série de Mc Laurin :

$$u(t) = u_0 \sum_{k=0}^{\infty} a_k(r)\, t^k. \tag{7}$$

Une programmation de (5) sur un calculateur arithmétique a montré que les itérations (6) convergent pour $0 \leqq r \leqq 0{,}3$ et divergent pour $r \geqq 0{,}4$. Dans le cas de la convergence les fonctions limites (7) sont des exponentielles. Ce résultat fut confirmé par un calcul direct de la solution de (1) et (4) à partir d'une série de Mc Laurin à coefficients indéterminés.

Or, il est connu ([2]) que (1) admet la solution analytique particulière

$$u(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-t+kr)^k}{k!} = \frac{1}{1+\alpha r} e^{\alpha t}, \qquad |r| < \frac{1}{e}, \tag{8}$$

où α est en module la plus petite racine de (3). Les calculs numériques ont montré que les solutions (7) et (8) sont équivalentes, c'est-à-dire que pour $|r| < 1/e$, on a

$$u(t) = u_0 \sum_{k=0}^{\infty} a_k(r)\, t^k = \frac{u_0}{\displaystyle\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(kr)^k}{k!}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-t+kr)^k}{k!} = u_0\, e^{\alpha t}. \tag{9}$$

A partir de (8) et (9), on peut tirer une expression explicite pour l'exposant α :

$$\alpha = \alpha(r) = \frac{u(0)}{u_0} = -\frac{\gamma(r)}{\displaystyle\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(kr)^k}{k!}} = -\frac{\gamma(r)}{1 + r\gamma(r)} = 1 + r + \frac{3}{2} r^2 + \ldots, \tag{10}$$

où

$$\gamma(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(k+1)^k}{k!} r^k.$$

Notons pour terminer que toute solution analytique particulière de (1) n'est pas déterminée uniquement par la condition initiale (4), comme le montre l'exemple

$$u(t) = C \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-t)^{2k+1}}{(2k+1)!} = C \sin t, \qquad r = \frac{\pi}{2},$$

où C est une constante différente de zéro.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

([1]) F. SCHÜRER, *Berichte Leipzig, Math. Phys. Klasse*, 54, 1912, p. 167-263.

([2]) E. KAMKE, *Differentialgleichungen, Lösungsmethoden und Lösungen*, Leipzig, 1959.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Une relation entre l'amortissement dans l'espace et l'amortissement dans le temps.* Note (*) de M. **Gabriel Coupry**, présentée par M. Robert Mazet.

On cherche la réponse d'une structure élastique faiblement visqueuse excitée harmoniquement à la fréquence d'un de ses modes non amortis en quelques points ou quelques zones de sa frontière. L'amortissement dans l'espace de chacune des composantes de la vibration forcée peut être calculé à partir de la connaissance de l'amortissement dans le temps de la réponse libre de la structure, dès que l'une au moins des variables d'espaces se sépare.

Considérons d'abord une structure élastique non visqueuse de forme telle que, pour les conditions aux limites imposées, une des variables d'espace x_1, se sépare des deux autres. Le problème des valeurs propres du corps purement élastique :

$$\mathcal{L}\vec{S}(M, t) = -\rho \frac{\partial^2 \vec{S}}{\partial t^2}, \tag{1}$$

après séparation de la variable temps :

$$\vec{S}(M, t) = \vec{s}(M) \exp(j\omega t) \tag{2}$$

se présente alors sous la forme du système d'équations différentielles linéaires :

$$\sum_{i=1}^{3} m_j^i f_i(x_1) = \omega^2 f_j(x_1). \tag{3}$$

Dans le cas où les opérateurs linéaires m_j^i sont à coefficients constants on pose

$$f_i(x_1) = a_i \exp(\lambda_k x_1) \tag{4}$$

et le problème (3) devient le problème aux valeurs propres matriciel :

$$M(\lambda_k) X_i = \omega_i^2 X_i, \tag{5}$$

X_i étant la colonne d'ordre 3 formée des coefficients numériques a_i. Les valeurs possibles de ω_i sont celles qui rendent non trivial le système de six équations linéaires homogènes exprimant les conditions aux limites pour $x_1 = 0$ et $x_1 = L$.

Dans le cas où la structure est faiblement visqueuse, les contraintes dissipatrices étant proportionnelles aux vitesses de déformation, l'équation (1) devient

$$\mathcal{L}\vec{S}(M, t) + \varepsilon \mathcal{L}' \frac{\partial}{\partial t} \vec{S}(M, t) = -\rho \frac{\partial^2 \vec{S}}{\partial s^2}. \tag{6}$$

La variable temps se sépare :

$$\vec{S}(M, t) = \vec{s}(M) \exp(\sigma_i t) \tag{7}$$

et, la variable x_1, d'espace se séparant elle aussi des deux autres, le problème des réponses libres de la structure visqueuse se ramène à la résolution du système d'équations différentielles linéaires :

$$\sum_{i=1}^{3} [m_j^i + \varepsilon\sigma_k m_j'^i] f_i'(x_1) = -\sigma_k^2 f_j'(x_1). \tag{8}$$

Les conditions aux limites indépendantes du temps devant être vérifiées aux extrémités, les fonctions $f_i'(x_1)$ sont de la forme

$$f_i'(x_1) = a_i' \exp(\lambda_k x_1),$$

les λ_k étant précisément ceux qui ont été trouvés lors de la résolution de l'équation (5) relative au corps non visqueux.

Posant

$$\sigma_k = j\omega_k(1 + j\alpha_T), \tag{9}$$

ceci permet d'écrire l'équation caractéristique matricielle

$$M(\lambda_k)[X_i + dX_i] + j\varepsilon\omega_i(1 + j\alpha_T) M'(\lambda_k)[X_i + dX_i] = \omega_i^2(1 + j\alpha_T)^2[X_i + dX_i]. \tag{10}$$

Résolvant cette équation au second ordre près, et tenant compte de l'équation (5), on tire l'amortissement réduit dans le temps :

$$\alpha_T = \frac{\varepsilon}{2\omega_i} \frac{\overline{X}_i M' X_i}{\overline{X}_i X_i}. \tag{11}$$

Considérons maintenant le corps excité à sa frontière par une force harmonique, à la pulsation ω_i d'un mode de la structure non visqueuse, cette force étant répartie de façon à respecter la séparation des variables. La réponse est harmonique à la pulsation ω_i :

$$\vec{S}(M, t) = \vec{s}(M) \exp(j\omega_i t). \tag{12}$$

L'excitation n'étant effectuée qu'à la frontière, l'équation (6) doit, d'autre part, être vérifiée en tout point intérieur au corps.

Les variables d'espace se séparant, le problème se ramène à la résolution du système d'équations différentielles linéaires

$$\sum_{i=1}^{3} [m_j^i + j\varepsilon\omega_i m_j'^i] f_i''(x_1) = \omega_i^2 f_i''(x_1). \tag{13}$$

Ce système ne peut être vérifié pour des fonctions $f_i(x_1)$ de la forme (4), mais l'on peut chercher s'il existe des fonctions

$$f_i''(x_1) = a_i'' \exp(\lambda_k(1 + j\alpha_E) x_1) \tag{14}$$

peu différentes de $f_i(x_1)$ partout à l'intérieur du corps, et telles que la matrice

$$M(\lambda_k(1 + j\alpha_E)) + j\varepsilon\omega_i M'(\lambda_k(1 + j\alpha_E)) \tag{15}$$

admette, tout comme $M(\lambda_k)$, la valeur propre ω_i^2 au second ordre près.

α_E est alors aisément déterminé par linéarisation et compte tenu de l'équation (5)

$$\alpha_E = -\left[\frac{2\omega_i^2}{\lambda_k} \frac{\overline{X}_i X_i}{\overline{X}_i \frac{\partial M}{\partial \lambda} X_i}\right] \alpha_T, \tag{16}$$

la réponse vraie de la structure est alors une combinaison linéaire des fonctions (14) correspondant à la nature de l'excitation imposée.

Dans le cas où les opérateurs linéaires ω_j^i ne sont pas à coefficients constants, le calcul symbolique est employé; les fonctions caractéristiques ne sont plus de la forme $\exp(\lambda_k x_i)$ mais sont définies par la connaissance des pôles de

$$[\text{dét}(M(s) - \omega_i^2)]^{-1} \tag{17}$$

et des résidus correspondants.

La variation

$$s_i' = s_i(s + j\alpha_E) \tag{18}$$

des pôles est recherchée, comme ci-dessus par linéarisation.

Une application directe de la formule (16) à un cylindre mince faiblement visqueux donne, tous calculs effectués :

$$\alpha_E \neq \alpha_T \frac{12a^2}{m^2(m^2+n^2)h^2},$$

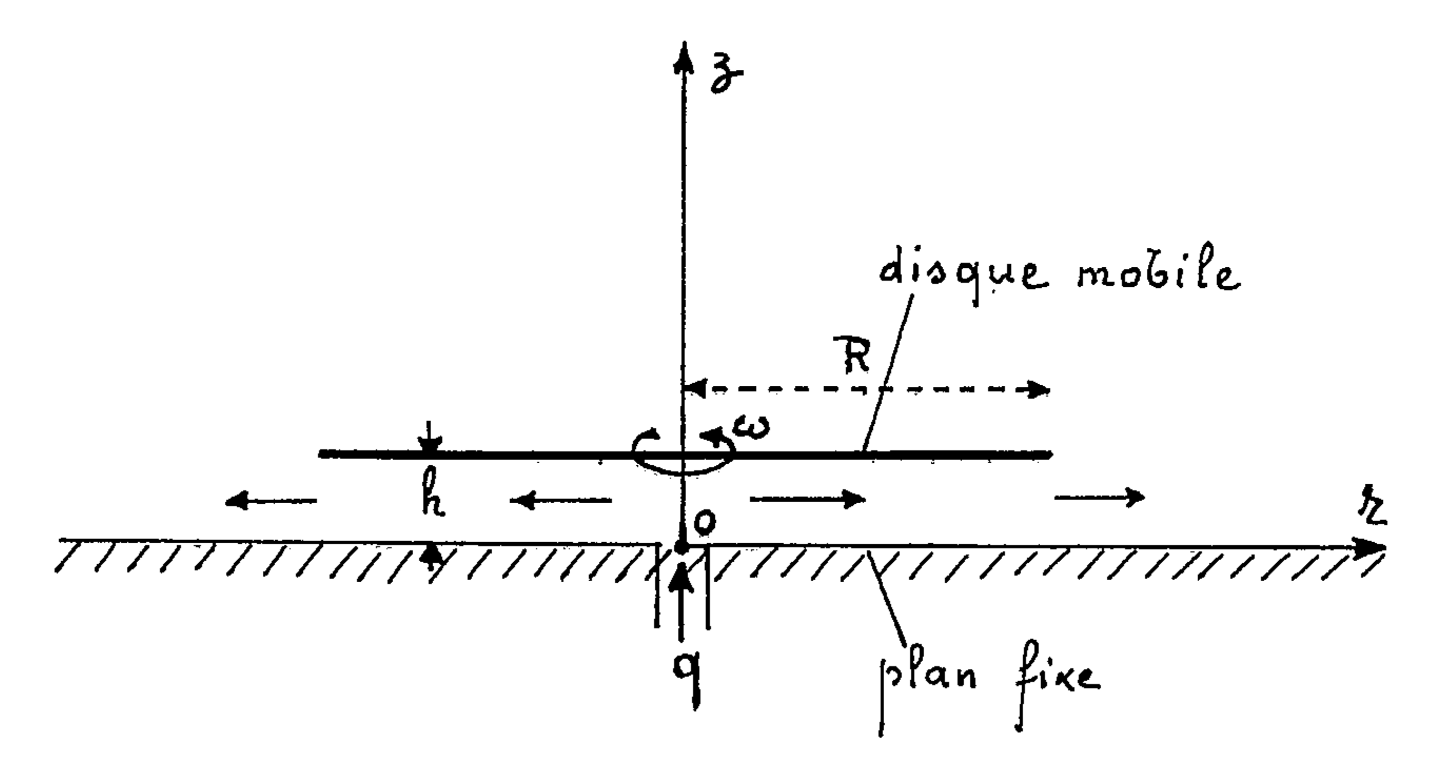
m et n définissant les nombres de nœuds longitudinaux et circonférentiels, a et h étant respectivement le rayon et l'épaisseur du cylindre.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

MÉCANIQUE DES FLUIDES APPLIQUÉE. — *Sur le frottement d'un disque de butée à gaz.* Note (*) de M. **Raymond Comolet**, transmise par M. Joseph Pérès.

Un disque tourne autour de son axe avec la vitesse angulaire ω, parallèlement à un plan fixe situé dans son voisinage, une source de fluide compressible étant placée au centre. On calcule le moment du couple de frottement s'exerçant sur le disque, en écoulement laminaire. Ce moment est fonction du débit en masse q de la source, mais pourrait ne pas être directement proportionnel à ω.

L'écoulement permanent divergent laminaire d'un fluide compressible visqueux entre deux disques plans voisins distants de h, a fait l'objet d'une étude théorique et expérimentale dans le cas où ces derniers étaient immobiles ([1]). Le développement récent de la lubrification par gaz comprimé (paliers et butées à gaz), suggère d'étudier l'écoulement dans le cas où l'un des disques est en rotation autour de son axe (*figure*).



Dans un système de coordonnées cylindropolaires où l'axe O z est confondu avec l'axe des disques, la vitesse présente maintenant deux composantes, u et v, respectivement dans la direction radiale et dans le sens de la rotation. Les équations générales du mouvement s'écrivent :

$$(1)\qquad \rho\left(u\frac{\partial u}{\partial r}-\frac{v^2}{r}\right)=-\frac{\partial p}{\partial r}+\mu\left[\frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}ru\right)+\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}-\frac{u}{r^2}\right],$$

$$(2)\qquad \rho\left(u\frac{\partial v}{\partial r}+\frac{uv}{r}\right)=\mu\left[\frac{\partial^2 v}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial v}{\partial r}+\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}-\frac{v}{r^2}\right],$$

$$(3)\qquad 0=-\frac{\partial p}{\partial z}+\mu\left[\frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}ru\right)\right],$$

$$(4)\qquad \frac{\partial}{\partial r}(ru)=0;$$

les conditions aux limites sur les parois correspondent à (*figure*)

$$u = v = 0 \quad \text{pour } z = 0, \qquad u = 0 \quad \text{et} \quad v = \omega r \quad \text{pour } z = h,$$

ω est la vitesse angulaire du disque en rotation; nous la supposerons constante.

On peut simplifier ces équations en ne tenant compte que des termes d'ordre supérieur et écrire :

(5) $$\rho\left(u\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r}\right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

(6) $$\rho\left(u\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{uv}{r}\right) = \mu\frac{\partial^2 v}{\partial z^2},$$

(7) $$\frac{\partial p}{\partial z} = 0,$$

(8) $$\frac{\partial}{\partial r}(ru) = 0.$$

Par des considérations physiques on est amené à essayer de trouver une solution de la forme

$$u = \mathrm{U}(r) f\left(\frac{z}{h}\right) = \mathrm{U}(r) f(\eta), \qquad \text{avec } f(0) = f(1) = 0;$$

$$v = \omega r g_1(\eta) + \frac{\omega r_0^2}{r} g_2(\eta), \qquad \text{avec } g_1(0) = g_2(0) = g_2(1) = 0 \quad \text{et} \quad g_1(1) = 1;$$

les équations (6), (7) et (8) conduisent alors aux résultats suivants :

$$\rho r \mathrm{U} = \mathrm{K} = \mathrm{Cte},$$
$$2\mathrm{K}h^2 f(\eta) g_1(\eta) - \mu r_0^2 g_2''(\eta) = \mu r^2 g_1''(\eta) = 0,$$

on en déduit que $g_1(\eta)$ doit s'écrire sous la forme simple $g_1(\eta) = \eta$, et que $g_2(\eta)$ s'obtient par une double intégration à partir de $\eta f(\eta)$.

Si par exemple on cherche à représenter $f(\eta)$ par un polynome de degré n, $g_2(\eta)$ devient un polynome de degré $n + 3$. Toutefois une telle solution ne peut satisfaire en toute rigueur l'équation (5) puisque le premier membre serait de degré $2(n + 3)$ et le second de degré $n - 2$.

On peut cependant utiliser les considérations précédentes pour trouver une solution approchée, en supposant que $f(\eta)$ dérive d'une forme parabolique, laquelle semble assez bien représentative de la vitesse u lorsque les parois sont immobiles.

Écrivons donc la fonction du 3e degré satisfaisant aux conditions aux limites :

$$f(\eta) = b(\eta - \eta^2) + c(\eta^2 - \eta^3),$$

b et c étant des coefficients sans dimensions, dépendant de ω, on obtient les expressions

$$u = \mathrm{U}(r)[b(\eta - \eta^2) + c(\eta^2 - \eta^3)],$$

$$v = \omega r \eta + \frac{2\omega \mathrm{K} h^2}{\mu r}\left[b\left(-\frac{\eta}{30} + \frac{\eta^4}{12} - \frac{\eta^5}{20}\right) + c\left(\frac{\eta}{60} + \frac{\eta^5}{20} - \frac{\eta^6}{30}\right)\right]$$

qui pourront constituer une solution approchée pour l'équation (5). Si l'on calcule le moment M du couple des forces de frottement visqueux s'exerçant sur le disque mobile, on trouve

$$M = \int_0^h 2\pi r^2 \mu \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_{z=h} dr = \frac{\pi\omega R^4 \mu}{2h}\left[1 + \frac{3qh}{5\pi\mu R^2}\right] + \frac{\pi\omega R^2 h}{60} Kc.$$

Dans cette expression le produit K c n'est pas explicité mais nous savons qu'il dépend de ω et s'annule avec ω. Si nous avions admis pour $f(\eta)$ un polynome de degré supérieur nous aurions trouvé pour M une formule analogue, dans laquelle le produit K c aurait été remplacé par une expression plus compliquée dépendant de ω et s'annulant encore avec ω. Le moment du couple de frottement visqueux n'est donc pas simplement proportionnel à la vitesse angulaire du disque comme dans les cas habituels, à moins que $f(\eta)$ ne soit une parabole (le coefficient c disparaît alors), mais l'analyse précédente ne permet pas d'en décider. Lorsque le débit q s'annule ou devient négligeable, on retrouve l'expression classique ($M = \pi\omega R^4 \mu/2h$) établie pour un « écoulement rampant ».

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) R. COMOLET, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1190 et 1366.

SERVOMÉCANISMES. — *Sur le comportement de l'opérateur humain en régime transitoire.* Note (*) de MM. **Pierre Naslin** et **Jean-Claude Raoult**, transmise par M. Charles Camichel.

Comme suite à deux précédentes Notes (1) les auteurs donnent l'expression de la transmittance de l'opérateur humain en régime transitoire.

Dans deux précédentes Communications nous avons expliqué le comportement en régime harmonique d'un opérateur humain placé dans une chaîne d'asservissement.

Nous nous proposons ici d'interpréter la réponse indicielle de l'opérateur.

Nous avons établi que le schéma fonctionnel de l'opérateur travaillant en régime harmonique ne peut être valable dans le cas de la réponse indicielle, même si l'on tient compte de sa faculté d'adaptation. Cependant il nous a été possible de vérifier que, lors de la réponse à un échelon, l'opérateur se comporte encore comme un système linéaire. Il était donc possible de trouver le schéma fonctionnel d'un système linéaire équivalent à l'opérateur lors de la réponse indicielle.

Les résultats que nous exposons ci-dessous ont été établis dans le cas particulier où la transmittance du système commande-machine est $S(p) = K_2$. Les conclusions qui en découlent restent valables dans le cas général où $S(p)$ est quelconque.

Nous avons fait une analyse statistique des réponses d'opérateurs à des échelons dont ils connaissaient à l'avance l'amplitude.

Nous en avons déduit une courbe moyenne qui s'identifie à l'une d'elles, visible sur la figure 1.

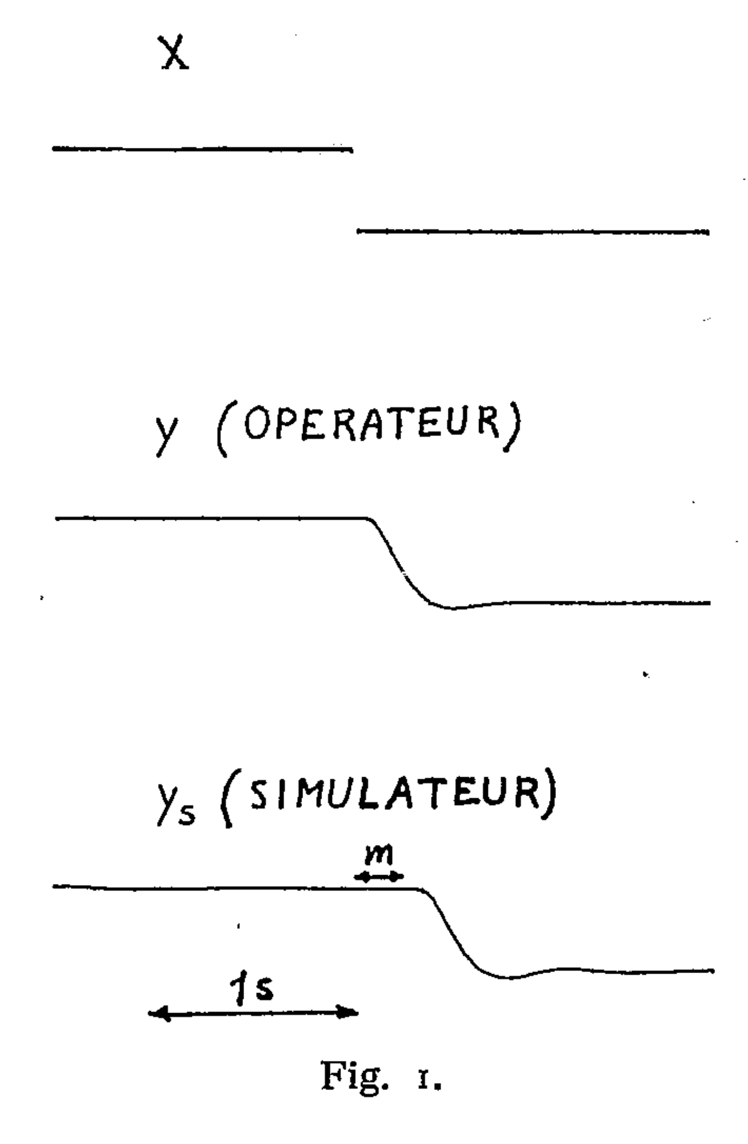


Fig. 1.

Considérons, d'autre part, la transmittance D (p) de la chaîne d'action de l'ensemble opérateur-commande-machine travaillant en régime harmonique. Nous avons donné son expression dans une précédente Communication [1]

$$D(p) = K\frac{e^{-0,1p}}{p}.$$

Le retard pur de 0,1 s ne peut être dû à la transmission de l'information à travers les fibres nerveuses et musculaires : il est trop grand. D'autre part, le fait que le bras constitue un système passe-bas doit apparaître dans la transmittance D (p). Nous avons donc cherché une transmittance B (p) dont les courbes de gain et de phase s'identifient à celle de $e^{-0,1p}$ jusqu'à 1,5 Hz, fréquence maximale pour laquelle l'opérateur humain peut suivre un signal en régime harmonique.

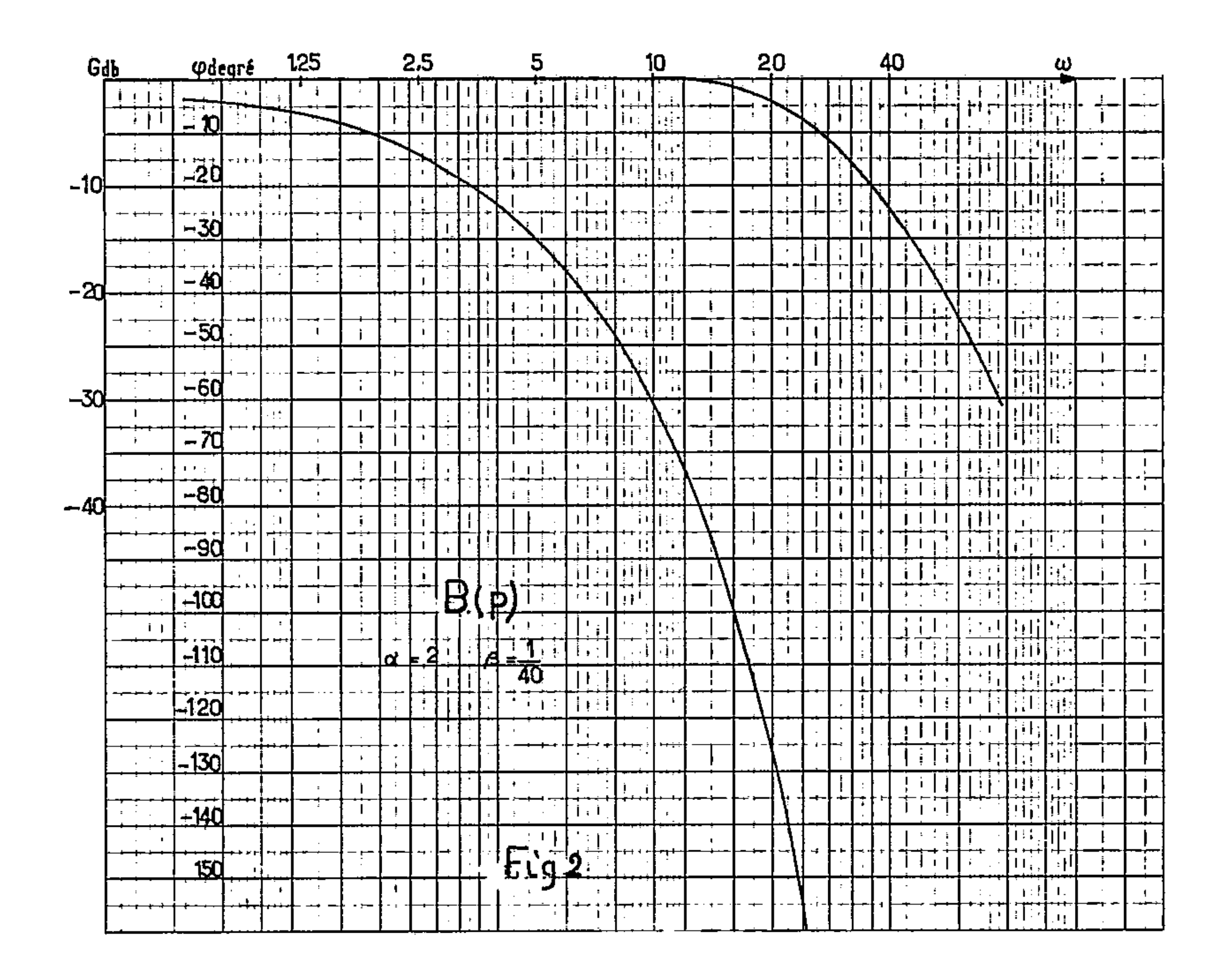
Nous avons trouvé la transmittance

$$B(p) = \frac{1}{1+\alpha^2(\mu p)+\alpha^3(\mu p)^2+\alpha^3(\mu p)^3+\alpha^2(\mu p)^4+(\mu p)^5},$$

avec

$$\alpha = 2 \quad \text{et} \quad \mu = \frac{1}{40} \quad (^2),$$

dont les courbes de gain et de phase sont visibles sur la figure 2.



Par ailleurs, il est probable que lors de la réponse indicielle le gain de l'opérateur adapté est celui qu'il utilise en régime harmonique lorsque le spectre de fréquences du signal correspond à des fréquences élevées.

Nous avons vu, dans une précédente Communication, que la valeur du gain K de la chaîne d'action totale est alors 5.

Compte tenu des considérations ci-dessus nous avons simulé l'opérateur humain en prenant pour transmittance de la chaîne d'action

$$D_S(p) = \frac{5}{p} B(p).$$

Soit W (*p*) la transmittance de l'ensemble en boucle fermée correspondant.

On peut constater (*fig.* 1) que la réponse indicielle d'un tel simulateur est identique à celle de l'opérateur humain à un retard pur *m* près. Ce retard est dû à l'élaboration d'une décision. Il se manifeste seulement au début du régime transitoire.

Le retard apparaissant dans la réponse indicielle varie de 0,25 à 0,5 s; il est en moyenne de 0,3 s. Comme W (*p*) contribue à donner un retard équivalent à un retard pur de 0,1 s (*fig.* 1), le retard *m* varie de 0,15 à 0,4 s; il est en moyenne de 0,2 s.

Lorsque l'opérateur ne connaît pas à l'avance l'amplitude de l'échelon qui lui sera présenté, sa réponse se trouve modifiée; son gain se stabilise au cours de celle-ci.

Quant à la transmittance B (*p*), on peut la considérer du point de vue physiologique, comme étant celle du bras.

Notons que le bras peut produire un mouvement sinusoïdal, sans affaiblissement jusqu'à 5 Hz. Pour une fréquence supérieure il y a impossibilité totale. La limite supérieure des fréquences des signaux que l'opérateur peut suivre en régime harmonique, soit 1,5 Hz est donc sensiblement inférieure à la fréquence correspondant à la limite de fonctionnement du bras.

(*) Séance du 7 août 1961.

(1) RAOULT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1418; NASLIN et RAOULT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2380.

(2) P. NASLIN, *Revue Automatisme*, juin 1960, p. 229.

(*Services d'Études de la Défense Nationale*
en collaboration avec le *Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse.*)

THERMIQUE. — *Sur le fonctionnement des brûleurs à résonance.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Leyer** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Des expériences ([1]), effectuées sur des brûleurs à résonance ne comportant pas d'alimentation forcée en air et dimensionnés conformément aux résultats de la théorie acoustique de K. Staiger ([2]), nous ont montré que, contrairement aux conclusions de cette théorie, un fonctionnement stable, à une fréquence f (de 100 à 290 Hz) inférieure à celle fondamentale du tube d'éjection, peut être obtenu à condition d'adapter une alimentation en combustible et surtout une géométrie du tube d'aspiration convenables.

1. Afin de préciser l'influence de certains paramètres sur la fréquence de fonctionnement f nous avons expérimenté une famille de brûleurs (*fig.* 1) dont les sections (chambre T_2, tubes d'admission T_1 et d'éjection T_3) et la longueur l_1 du tube d'admission étaient fixées et dont on pouvait faire varier la fréquence de fonctionnement f en modifiant la longueur l_2 de la chambre et celle l_3 du tube d'éjection. Le combustible était, soit une essence F (débits $3 \leqq q \leqq 6$ kg/h) pulvérisée par un injecteur tourbillonnaire sous une pression $2 \leqq p_i \leqq 8$ kg/cm^2 (en fonction de laquelle on a déterminé au préalable le débit), soit le propane commercial (débit : $1,5 \leqq q \leqq 4,5$ kg/h) amené par un tube droit ($\varnothing = 6 \times 8$ mm) relié en amont à un débitmètre à col sonique, la position de la section d'injection étant fixée à X = 30 mm à l'intérieur du tube d'aspiration. La fréquence f était mesurée en comparant (courbes de Lissajous) à une fréquence étalon celle des signaux délivrés par une sonde d'ionisation I placée à l'extrémité du brûleur. Onze sondes analogues disposées le long de la paroi du brûleur, mais comportant chacune un circuit de mise en forme, permettaient d'observer, sur une période, l'évolution des signaux produits au niveau de chaque sonde par le passage des gaz brûlés. Le balayage de l'oscillographe de mesure étant déclenché par une sonde d'ionisation placée en D, on pouvait déduire de la mesure des déphasages successifs entre les sondes, la vitesse moyenne des gaz dans le tube d'éjection T_3.

En outre, les évolutions de la teneur moyenne en O_2 et CO_2 à l'intérieur de ce dernier ont été suivies au moyen d'analyseurs (Hartmann et Braun et O.N.E.R.A.).

2. La stabilité du fonctionnement ayant été jugée d'après la régularité et l'amplitude des signaux produits par une sonde d'ionisation placée sur la chambre, l'étude de l'évolution de la fréquence f en fonction de l_2 et l_3 nous a permis de déterminer un domaine de fonctionnement stable pour chaque débit q de combustible. Par exemple, dans le cas de l'essence ($q = 4,5$ kg/h), ce domaine se trouvait défini par $40 \leqq l_3 \leqq 83$ cm, $7 \leqq l_2 \leqq 14$ cm, et $190 \leqq f \leqq 300$ Hz, et le fonctionnement était particu-

lièrement régulier et stable pour $53 \leqq l_3 \leqq 64$ cm, la longueur Z de la rentrée d'air dans le tube T_3 étant alors, comme l'ont montré les analyses de gaz, maximale ($Z = 5 \pm 2$ cm).

Considérons le brûleur comme un résonateur acoustique ouvert aux deux extrémités et formé par trois éléments tubulaires ($i = 1, 2, 3$) remplis chacun d'un fluide de résistivité $(\rho a)_i =$ Cte, nous avons établi par une méthode analogue à celle utilisée par Staiger l'équation des fréquences propres de ce résonateur et calculé sa fréquence fondamentale f_0 dans le cas où $(\rho a)_2 = (\rho a)_3$, pour $a_1 = 350$ m/s, $660 \leqq a_2 = a_3 \leqq 710$ m/s et $\mu = (\rho a)_1/(\rho a)_2 = 2{,}5\ (\pm 0{,}5)$. Ce calcul nous a montré que la variation, en fonction de l_2 et de l_3 de f_0, était identique à celle observée de f, et que

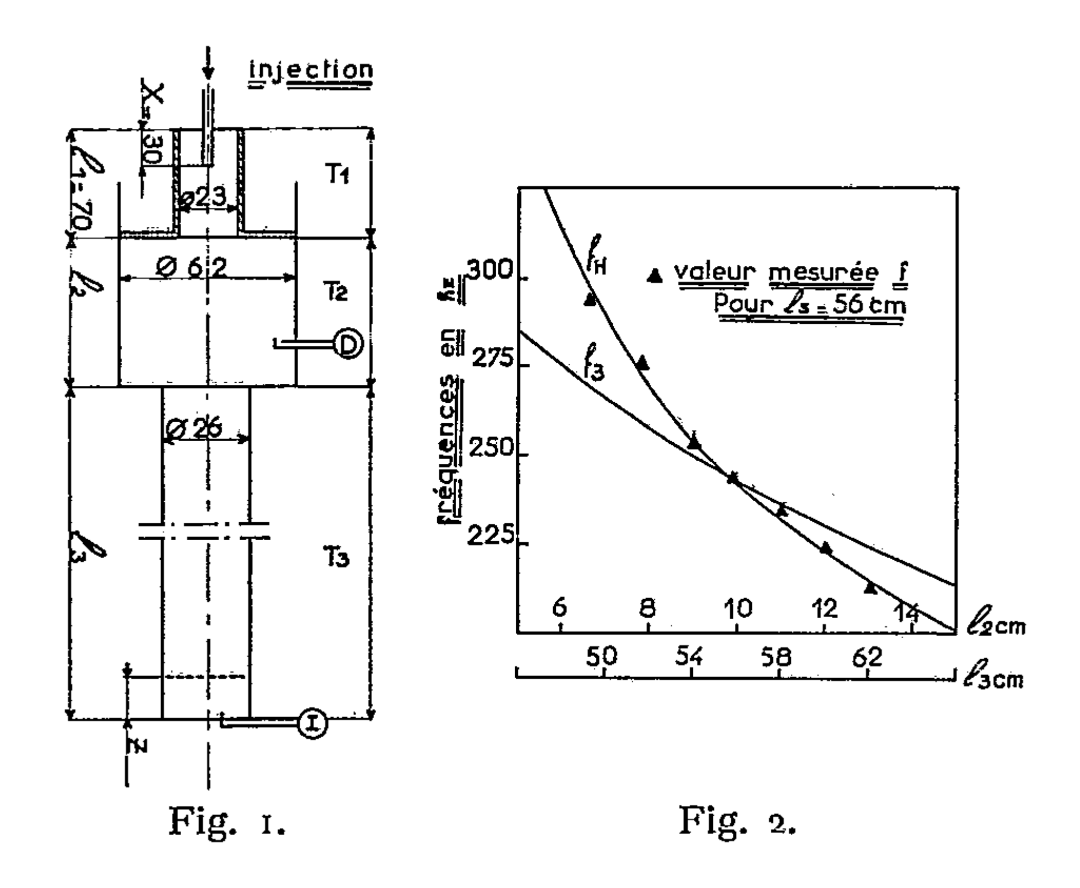


Fig. 1. Fig. 2.

la coïncidence de f_0 et f était toujours réalisable à condition de choisir convenablement la valeur de $a_2 = a_3$ dans l'intervalle 660-710 m/s. En particulier, à l'intérieur du domaine de stabilité maximale de fonctionnement ($l_3 = 53$ à 64 cm), à $f_0 = f$ correspond une valeur minimale $a_2 = a_3 = 660$ m/s, imputable à l'importance de la rentrée d'air.

Admettant que l'air qui participe à cette rentrée occupe, dans le tube d'éjection, une longueur $Z = 5$ cm et possède une résistivité $(\rho a)_a = (\rho a)_1$, nous avons comparé (*fig.* 2) la variation en fonction de l_2 de la fréquence f observée, avec les variations, respectivement en fonction de l_3 et de l_2, des fréquences fondamentales (calculées avec $a_1 = 350$ m/s, $a_2 = a_3 = 700$ m/s et $\mu = 2$) f_3 du tube T_3 supposé fermé du côté de la chambre, et f_H du résonateur du type Helmholtz constitué par T_1 et T_2.

Cette comparaison (*fig.* 2) a montré que pour $9 \leqq l_2 \leqq 12$ cm, on a $f_3 = f_H$ (à ± 5 Hz) si $54 \leqq l_3 \leqq 62$ cm, et que pour $l_3 = 56$ cm (c'est-à-dire dans le cas où, d'après nos observations, le fonctionnement est plus particulièrement stable), la fréquence f mesurée coïncide à la fois avec f_H et f_3. Comme pour $l_3 < 54$ ou $l_3 > 62$ cm, f_3 s'écarte sensiblement

de f, f_H restant, par contre, proche de f, lors du fonctionnement stable tout se passe comme si le résonateur ($T_1 + T_2$) du type Helmholtz imposait sa fréquence à l'ensemble.

3. Ayant étudié en détail, sur le brûleur ($l_2 = 12$ cm, $l_3 = 56$ cm, $f = 250$ Hz) alimenté au propane ($q = 2{,}2$ kg/h), le mouvement des gaz au cours d'un cycle, nous avons constaté en particulier que les gaz qui viennent de brûler dans la chambre possèdent dans le tube T_3, pendant la phase de l'éjection, une vitesse de 110 ± 10 m/s, sont refoulés ensuite vers la chambre par la rentrée d'air et totalement éjectés du brûleur après seulement trois cycles successifs.

Cherchant à analyser ce mouvement, nous avons assimilé l'effet de la combustion à celui de deux ondes de choc propageant, à l'instant $t = 0$, dans T_1 et T_3 l'état des gaz [3] dans la chambre T_2 en fin de combustion et, connaissant la vitesse induite par ces ondes (110 m/s), calculé la surpression qu'elles propagent. Le cycle théorique du brûleur a été ensuite déterminé par la méthode des caractéristiques (évolutions isentropiques), compte tenu de la présence des gaz résiduels et de la rentrée d'air dans le tube T_3. Le diagramme espace-temps établi pour le brûleur $f = 250$ Hz a montré que :

a. les chocs initiaux engendrent une oscillation amortie de pression de 4 ms de pseudo-période; la durée de l'éjection par le tube T_1 étant de 2,3 ms, l'air frais amené à travers T_1 pénétrant dans la chambre T_2 à l'instant $t = 3$ ms, l'entretien de l'oscillation ne peut être assuré que si la durée de la combustion est inférieure à 1 ms;

b. les ondes parcourent pendant le cycle environ 5 fois la longueur l_3 (56 cm), ce qui correspond à une célérité moyenne du son de 700 m/s, voisine de celle ($a_2 = a_3$) admise dans les calculs de f_0, f_3 et f_H.

4. L'ensemble de nos résultats permet de conclure que la théorie acoustique du brûleur, considéré en tant que résonateur (éventuellement de Helmholtz), définit les dimensions qui rendent possible un fonctionnement stable avec une fréquence donnée, mais que, pour préciser les caractéristiques du mouvement des gaz et, par conséquent, définir entièrement les conditions de stabilité, il est nécessaire de tenir compte de la façon dont s'effectue l'alimentation en combustible, qui doit permettre à la combustion de se dérouler en un quart de cycle environ.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) J.-C. Leyer, *Thèse 3e cycle*, Poitiers, 1959.

(2) K. Staiger, *Rapport F.K.F.S.*, 460, 1944, Trad. G.R.A., 826.

(3) Cet état a été défini en tenant compte des résultats de Bertin (4).

(4) J. Bertin, *Propriétés de la combustion pulsatoire*, Coll. Combustion, A.G.A.R.D., Butterworth's Sc. Pub., Londres, 1954.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Université de Poitiers.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Le radiateur électromagnétique sphérique.* Note de MM. **Louis Robin** et **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Hypothèses physiques. Position du problème. — Le *radiateur* est constitué par une sphère infiniment conductrice (S) coupée en deux suivant son équateur. Le régime sinusoïdal est établi. Les quantités électromagnétiques varient partout comme $e^{+i\omega t}$. L'espace extérieur est le vide (ε_0, μ_0).

La *source* produit une discontinuité du potentiel scalaire égale à $V_0 e^{i\omega t}$ le long de l'équateur, l'un des hémisphères est au voisinage de la source, au potentiel scalaire $(V_0/2)\, e^{i\omega t}$, l'autre à $-(V_0/2)\, e^{i\omega t}$. Il y a symétrie de révolution autour de l'axe des pôles.

Le vecteur de Poynting, $\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{\mathcal{H}}$ est tangent au méridien, en chaque point de la sphère (S); son flux à travers cette surface est nul, les échanges d'énergie entre le radiateur et le milieu ambiant se font uniquement le long de l'équateur (C).

Nous utilisons un système de coordonnées sphériques possédant la même symétrie de révolution que le radiateur. Les grandeurs sont exprimées dans le système M. K. S. A. rationalisé.

Il s'agit de déterminer le champ électromagnétique en tout point de l'espace, ainsi que la résistance de rayonnement du radiateur.

La solution doit satisfaire aux équations de Maxwell. Sur la sphère $r = a$, le champ électrique doit être normal à celle-ci. A l'infini, la condition de rayonnement de Sommerfeld doit être vérifiée. La résistance de rayonnement doit avoir une valeur finie non nulle.

Détermination des trois composantes non nulles du champ électromagnétique. — Nous prenons comme inconnue la seule composante non nulle du champ magnétique, $\mathcal{H}_\varphi(r, \theta)$. Les deux composantes du champ électrique, $E_r(r, \theta)$, $E_\theta(r, \theta)$ s'expriment immédiatement en fonction de $\mathcal{H}_\varphi$, au moyen des équations de Maxwell.

$\mathcal{H}_\varphi e^{i\varphi}$ vérifie l'équation de Helmholtz :

$$(1) \qquad \Delta(\mathcal{H}_\varphi e^{i\varphi}) + k_0^2 \mathcal{H}_\varphi e^{i\varphi} = 0 \qquad (k_0 = \omega\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}).$$

$\mathcal{H}_\varphi$ peut être représenté par une série

$$(2) \qquad \mathcal{H}_\varphi(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} h_{2n+1}^{(2)}(k_0 r) P_{2n+1}^1(\cos\theta),$$

où a_{2n+1} est une constante, $h_{2n+1}^{(2)}$ la quatrième fonction de Bessel sphérique et P_{2n+1}^1 la fonction associée de Legendre de première espèce.

Nous en déduisons :

$$(3) \qquad E_\theta(r, \theta) = \frac{i}{\varepsilon_0 \omega r} \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} [h_{2n+1}^{(2)}(k_0 r) + k_0 r\, h_{2n+1}^{(2)\prime}(k_0 r)] P_{2n+1}^1(\cos\theta).$$

$E_\theta(a, \theta)$ doit être nulle, sauf pour $\theta = \pi/2$, où elle devient infinie. D'autre part, la condition de Lorentz montre que le potentiel vecteur est borné sur (S), au voisinage de $\theta = \pi/2$. Il en résulte que nous pouvons écrire :

$$E_\theta(a, \theta) = \frac{V_0}{a}\delta(\cos\theta), \tag{4}$$

où $\delta(\cos\theta)$ est la mesure de Dirac.

$\delta(\cos\theta)$ peut être développée en série de fonctions $P^1_{2n+1}(\cos\theta)$:

$$\delta(\cos\theta) \sim \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n \frac{(4n+3)(2n-1)!!}{2^{n+2}(n+1)!} P^1_{2n+1}(\cos\theta), \tag{5}$$

$$(2n-1)!! = 1.3\ldots(2n-1),$$

la série étant sommable (C, k), $k > 0$.

Par comparaison de (3), (4) et (5), nous obtenons a_{2n+1} :

$$\mathcal{H}_\varphi(r, \theta) = i\varepsilon_0\omega V_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n(4n+3)(2n-1)!!\, h^{(2)}_{2n+1}(k_0 r) P^1_{2n+1}(\cos\theta)}{2^{n+2}(n+1)!\,[h^{(2)}_{2n+1}(k_0 a) + k_0 a\, h'^{(2)}_{2n+1}(k_0 a)]}. \tag{6}$$

En remplaçant les différents facteurs du terme général de la série de (6) par leurs valeurs asymptotiques, nous montrons que :

Pour $r > a$, la série (6) est absolument convergente quel que soit θ. Pour $r = a$, $\theta \neq \pi/2$, cette série est encore convergente (non absolument). Pour $r = a$, $\theta \to \pi/2$, $\mathcal{H}_\varphi \to \infty$.

Pour les séries qui donnent E_θ et E_r, les résultats sont les suivants : $r > a$, convergence absolue. $r = a$, $\theta \neq \pi/2$, sommabilité (C, k), $k > 0$. $r = a$, $\theta = \pi/2$, divergence.

Calcul de la puissance active moyenne rayonnée et de la résistance de rayonnement. — En posant

$$\vec{E} = \vec{E}^0 e^{i\omega t}, \qquad \vec{\mathcal{H}} = \vec{\mathcal{H}}^0 e^{i(\omega t - \psi)}, \tag{7}$$

$$\vec{S}' = \frac{1}{4}\left(\vec{E} \wedge \vec{\mathcal{H}}^* + \vec{E}^* \wedge \vec{\mathcal{H}}\right), \tag{8}$$

où $\vec{E}^0$ et $\vec{\mathcal{H}}^0$ sont réels et où l'astérisque désigne le vecteur complexe conjugué, nous avons

$$\vec{S}' = \frac{1}{2}\vec{E}^0 \wedge \vec{\mathcal{H}}^0 \cos\psi.$$

Le flux de $\vec{S}'$ à travers une surface représente le flux de *puissance active moyenne* P_a à travers cette surface.

En posant

$$\mathfrak{K}_\varphi(r, \theta) = \mathcal{H}_\varphi(r, \theta) + \mathcal{H}^*_\varphi(r, \theta), \tag{9}$$

nous avons pour le radiateur sphérique :

$$S' = \frac{1}{4} E_\theta \mathfrak{K}_\varphi \qquad (\mathfrak{K}_\varphi \text{ est réel}). \tag{10}$$

Les échanges d'énergie entre le radiateur et le milieu ambiant se font uniquement à travers une zone élémentaire entourant l'équateur et nous trouvons

$$P_a = \frac{\pi}{2} a V_0 \mathcal{H}_\varphi\left(a, \frac{\pi}{2}\right). \tag{11}$$

$\mathcal{H}_\varphi(a, \pi/2)$ est bien défini et nous trouvons par passage à la limite ;

$$\mathcal{H}_\varphi\left(a, \frac{\pi}{2}\right) = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\frac{V_0}{a}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(4n+3)(2n-1)!!\,(2n+1)!!}{2^{2n+1}n!\,(n+1)!\left\{\frac{d}{dt}[t\,h_{2n+1}^{(2)}(t)]\frac{d}{dt}[t\,h_{2n+1}^{(1)}(t)]\right\}_{t=k_0 a}}. \tag{12}$$

On vérifie facilement la convergence rapide de la série du second membre.

La résistance de rayonnement est ensuite donnée par

$$R = \frac{V_0^2}{2P_a}. \tag{13}$$

Un autre moyen de déterminer P_a consiste à calculer le flux du vecteur de Poynting à travers une sphère de rayon infini. Ce calcul ne présente pas de difficulté sérieuse. Chaque terme des deux séries qui représentent E_θ et $\mathcal{H}_\varphi^*$ est d'abord remplacé par sa valeur asymptotique pour $r \to \infty$. Ensuite, dans le produit des deux séries, sont seuls à considérer les termes carrés, à cause de l'orthogonalité des fonctions $P_{2n+1}^1(\cos\theta)$. On retrouve l'expression précédente de P_a.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Critique de l'absorption de Landau et de l'approximation linéaire dans l'étude des oscillations de plasma.* Note (*) de M. **Jean-François Denisse**, présentée par M. André Danjon.

On montre que l'intégrale qui conduit à l'équation de dispersion des oscillations de plasma doit être prise dans le sens d'une partie principale. Ceci entraîne que l'absorption de Landau ne doit pas exister pour les oscillations de plasma.

On obtient l'équation de dispersion des ondes électroniques de faible amplitude en écrivant la compatibilité de l'équation de Poisson et de l'équation de Boltzmann linéarisée ([1]), ([2]); cette méthode conduit à des ondes qui sont toujours atténuées : c'est le phénomène de l'absorption de Landau ([2]) à ([5]). Mathématiquement ce phénomène repose sur le rôle très particulier joué par les électrons du plasma qui se déplacent avec une vitesse voisine de celle de l'onde; cependant, nous pensons qu'une propriété physique essentielle de ces électrons reste masquée quand on traite ce problème, comme on le fait généralement, en utilisant une forme linéarisée de la fonction de distribution ([2]), ([4]), ([5]).

Pour tourner cette difficulté nous allons établir l'équation de dispersion des ondes longitudinales en évitant cette linéarisation initiale ([6]) et montrer que l'existence d'une oscillation de plasma non amortie proposée par Vlasov ([1]) [et différente des modes de Van Kampen ([5])] résulte directement de la discussion des équations de base du problème.

On suppose *a priori* qu'une onde de potentiel non amortie existe dans le plasma et l'on se place pour l'étudier dans le repère mobile qui se déplace avec elle. Soient x et x_0 les abscisses de deux points du plasma où le potentiel électrostatique a pour valeur φ et φ_0 et la fonction de distribution des électrons les valeurs $f(v)$ et $f_0(v_0)$ qui sont indépendantes du temps. Pour un électron qui se déplace entre le point x, où sa vitesse est v, et le point x_0, où sa vitesse est v_0, on a

$$(1) \qquad v^2 = v_0^2 - a^2, \qquad \text{avec} \quad a^2 = \frac{2q_e}{m}(\varphi - \varphi_0).$$

D'autre part, l'équation de Poisson au point x s'écrit :

$$(2) \qquad -\frac{d^2\varphi}{dx^2} = n_i q_i + q_e \int_{(v)} f(v)\, dv.$$

Supposons que a^2 soit positif et que $d\varphi/dx$ ne s'annule pas entre x et x_0; dans ces conditions tout électron qui passe au point x et contribue au domaine d'intégration (v), passe aussi au point x_0; au contraire, parmi les électrons qui passent au point x_0, seuls passent également au point x, ceux pour lesquels on a $v_0^2 - a^2 > 0$; soit $[v_0]$ l'ensemble de ces

électrons, avec

$$\int_{[v_0]} = \int_{-\infty}^{-a} + \int_{+a}^{+\infty}.$$

D'après le théorème de Liouville on a pour ces électrons :

$$f(v) = f_0(v_0) \tag{3}$$

et d'après (1) :

$$v\,dv = v_0\,dv_0. \tag{4}$$

On peut alors exprimer dans (2) la charge d'espace au point x en fonction de la fonction de distribution des électrons $f_0(v_0)$ au point x_0 en écrivant :

$$\mathrm{I} = \int_{[v]} f(v)\,dv = \int_{[v_0]} f_0(v_0)\frac{v_0}{v}\,dv_0 = \int_{[v_0]} \frac{v_0 f_0(v_0)\,dv_0}{\varepsilon\sqrt{v_0^2 - a^2}}, \tag{5}$$

$\varepsilon = \pm 1$ a le signe de v_0.

En intégrant I par parties on obtient, le terme tout intégré étant nul :

$$\mathrm{I} = -\int_{[v_0]} \varepsilon\sqrt{v_0^2 - a^2}\,\frac{\partial f_0}{\partial v_0}\,dv_0. \tag{6}$$

L'identité

$$\mathrm{I} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} - v_0\frac{\partial f_0}{\partial v_0}\,dv_0 + \frac{a^2}{2}\int_{[v_0]} \frac{2}{1 + \sqrt{1 - \dfrac{a^2}{v_0^2}}}\,\frac{1}{v_0}\frac{\partial f_0}{\partial v_0}\,dv_0 + \int_{-a}^{+a} v_0\frac{\partial f_0}{\partial v_0}\,dv_0 \tag{7}$$

permet d'étudier l'approximation linéaire; en effet, si a est faible on voit que la troisième intégrale qui peut s'écrire :

$$\int_{-a}^{+a} v_0\frac{\partial f_0}{\partial v_0}\,dv_0 = -\frac{2a^2}{3}\left(\frac{\partial^2 f_0}{\partial v_0^2}\right)_{v_0=0} + o(a^3), \tag{8}$$

est d'ordre $(\varphi - \varphi_0)^{3/2}$. La première intégrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} - v_0\frac{\partial f_0}{\partial v_0}\,dv_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} f_0(v_0)\,dv_0 \tag{9}$$

indépendante de φ, correspond à la charge d'espace au point x_0. De la deuxième intégrale on déduit l'expression du terme linéaire en $\varphi - \varphi_0$:

$$\frac{a^2}{2}\lim_{a\to 0}\int_{[v_0]} \frac{2}{1 + \sqrt{1 - \dfrac{a^2}{v_0^2}}}\,\frac{1}{v_0}\frac{\partial f_0}{\partial v_0}\,dv_0 = a^2\lim_{a\to 0}\left(\int_{-\infty}^{-a} + \int_{a}^{\infty}\right)\frac{1}{v_0}\frac{\partial f_0}{\partial v_0}\,dv_0. \tag{10}$$

On note évidemment que l'intégrale (10) exclut explicitement les particules de vitesse $v_0 = 0$; cette intégrale doit donc être prise dans le sens d'une *partie principale*. La raison physique de cette exclusion est parfaitement claire : les particules dont les vitesses v_0 sont comprises entre $-a$ et $+a$ ne passent jamais au point x et leur contribution à la charge d'espace en x ne doit pas être comptée.

Dans ces conditions on peut considérer que l'approximation linéaire pour I :

$$\mathrm{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_0(v_0)\, dv_0 + \frac{a^2}{2}\, \mathrm{P} \int \frac{1}{v_0} \frac{\partial f_0}{\partial v_0}\, dv_0 \tag{11}$$

est satisfaisante; elle conduit évidemment aux solutions non amorties de Vlasov (1) qui sont compatibles avec notre hypothèse initiale.

Si l'on revient maintenant à l'équation (6) et qu'on considère l'intégrale

$$\mathrm{I}' = \int_{-a}^{+a} - \varepsilon \sqrt{v_0^2 - a^2}\, \frac{\partial f_0}{\partial v_0}\, dv_0 \tag{12}$$

qui complète le domaine d'intégration sur des valeurs de v_0 qui correspondent à des valeurs imaginaires du radical, c'est-à-dire à des particules qui n'existent pas au point x, on obtient facilement

$$\lim_{a \to 0} \mathrm{I}' = j \lim_{a \to 0} \int_{-a}^{+a} \sqrt{a^2 - v_0^2}\, \frac{\partial f_0}{\partial v_0}\, dv_0 = j \frac{\pi}{2} \left(\frac{\partial f_0}{\partial v_0}\right)_{v_0 = 0} a^2 \tag{13}$$

qui correspond à l'intégration autour du pôle dans (11). Le terme linéaire obtenu est exactement celui qui est interprété depuis Landau, incorrectement semble-t-il, comme une atténuation de l'onde [(2), p. 28, équ. 17 et précédente].

Naturellement ce résultat n'exclut pas que les oscillations de plasma puissent présenter d'autres causes d'atténuation ou d'instabilité (3), (7).

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) A. VLASOV, *J. Phys.*, 9, 1945, p. 25.
(2) L. LANDAU, *J. Phys.*, 10, 1946, p. 25.
(3) D. BOHM et E. P. GROSS, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1851 et 1865.
(4) I. B. BERNSTEIN, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 10.
(5) N. G. VAN KAMPEN, *Physica*, 21, 1955, p. 949.
(6) I. BERNSTEIN, J. GREENE et M. KRUSKAL, *Phys. Rev*, 108, 1957, p. 546.
(7) W. P. ALLIS, *Electronic Waveguides*, Polytechnic Press, New-York, 1958.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Oscillations ioniques stationnaires dans les plasmoïdes de haute fréquence en absence de champ magnétique.* Note (*) de M. **Richard Geller** et Mme **Michelle Lucarain**, présentée par M. Francis Perrin.

En absence de champ magnétique statique, les plasmoïdes H. F. peuvent être le siège de phénomènes oscillatoires stationnaires dus aux vibrations ioniques. La vitesse de phase des ondes ainsi produites est de l'ordre de $(3\,KT^-/m^+)^{1/2}$ et dépend donc de la masse ionique et de la température électronique dans le plasma. Des résultats expérimentaux confirment ce phénomène.

Les plasmoïdes H. F. ont été décrits et étudiés par différents auteurs (1) à (4). La présente Note a pour but de démontrer l'existence d'ondes ioniques cohérentes au sein du plasmoïde en absence de tout champ magnétique statique [ondes déjà aperçues en présence de champ magnétique (5)]. La fréquence de telles ondes, prévues par Tonks et Langmuir (6) est

$$(1)\qquad f=\left(\frac{ne^2}{\pi m^+ + \dfrac{ne^2 m^+ \lambda^2}{\gamma KT^-}}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ C.G.S.,}$$

où n est la densité de particules par centimètre cube, e la charge de l'électron, m^+ la masse ionique, λ la longueur d'onde de la vibration ionique, γ le coefficient de compression adiabatique, K la constante de Boltzmann, T^- la température électronique en degrés Kelvin.

Il s'agit de vibrations ioniques entraînant dans leur lent mouvement un cortège électronique en équilibre thermique dans le puits de l'onde de potentiel ionique (d'où leur nom d'ondes hybrides). Tonks et Langmuir ainsi que Newcomb (7) ont fait un raisonnement sur une compression isotherme des électrons, ce qui donne à γ la valeur unité (onde sonore ionique isothermique). Si les électrons subissent des chocs sans pertes énergétiques durant une période de l'onde ionique, il faut prendre $\gamma = 5/2$ (onde sonore normale). Pour un plasma peu dense Spitzer (8) propose $\gamma = 3$.

Dans le cas où la longueur de Debye $h_D \ll \lambda$, la fréquence de l'onde ionique est donnée plus simplement par

$$(2)\qquad f=\frac{1}{\lambda}\left(\frac{\gamma KT^-}{m^+}\right)^{\frac{1}{2}}$$

comme $f = V_\varphi/\lambda$ on en déduit que la vitesse de phase V_φ de l'onde vaut

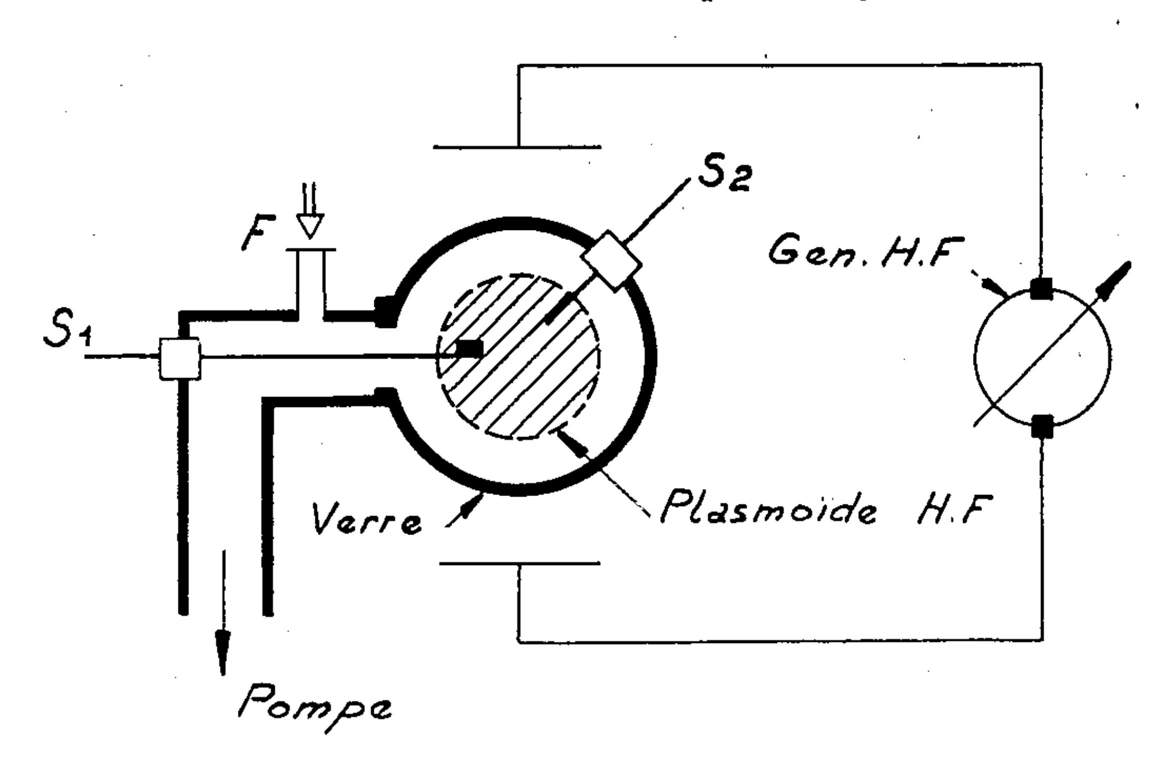
$$(3)\qquad V_\varphi=\left(\frac{\gamma KT^-}{m^+}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Dans cette formule on a négligé la vitesse d'agitation thermique des ions $V^+ = (KT^-/m^+)^{1/2}$, cette dernière étant supposée négligeable devant V_φ $(T^- \gg T^+)$.

Pour observer expérimentalement et d'une façon aisée de telles oscillations, il faut pouvoir créer un régime stationnaire dans le plasma, c'est-à-dire satisfaire les conditions aux limites. La frontière entre le plasma neutre et la gaine constitue une borne géométrique certaine pour un tel système stationnaire car c'est la limite du milieu neutre. Si l'on considère une tranche de plasma homogène de longueur L, limitée à ses deux extrémités par des gaines identiques, on pourrait par exemple admettre un régime stationnaire tel que $n\lambda = L$, d'où la possibilité d'observation des fréquences

$$f = \frac{1}{L}\left(\frac{3KT^-}{m^+}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot n \quad (n \text{ étant un chiffre entier}). \tag{4}$$

Cette hypothèse admettrait par exemple un nœud de vibrations à chaque extrémité. Ainsi, pour des ions de masse M^+ donnée, dans un plasma de longueur fixe L, chaque fois que la température électronique passerait par une valeur donnée T^- satisfaisant à la relation (4), on pourrait déceler des oscillations cohérentes de fréquence f.



Malheureusement les conditions d'observation dans un plasmoïde H. F. sont plus compliquées. En effet, dans un plasmoïde ordinaire, la frontière plasma/gaine est d'habitude assez floue sauf en présence de gaz électronégatifs (O_2, air, SF_6, fréon, etc.) où une gaine noire assez spectaculaire l'entoure. Par ailleurs la forme du plasmoïde, au moment précis où l'on détecte les oscillations, n'est pas simple et peut passer d'une géométrie à peu près sphérique à celle d'une boule aplatie : la dimension de L est donc donnée avec peu de précision; une relation telle que (4) est alors difficilement appliquable. Néanmoins nous verrons plus loin que cette formule est encore assez représentative si nous considérons la gaine comme un système oscillant et en admettant comme longueur d'onde le rayon de la sphère de plasma.

Dispositif expérimental. — Un générateur H.F. de fréquence environ 15 Mc/s et de tension variable de 20 à 2 000 V engendre un plasmoïde dans

un ballon sphérique; le couplage se fait soit par une boucle, soit par deux plaques parallèles. Quand on fait lentement varier entre 10^{-3} et 10^{-5} mm Hg la pression du gaz (H_2, O_2, air, A, Ne, N_2, Hg) admis, par le robinet de fuites F, le plasmoïde primitivement sphérique se contracte avant de disparaître. Au cours de cette lente contraction dans laquelle le diamètre du plasmoïde et la température électronique T^- varient ([3]), on peut par moments déceler les oscillations en question à l'aide d'une sonde S_1 introduite dans le plasmoïde. Cette sonde est simplement constituée par une plaque métallique de 0,5 cm². Une sonde de Langmuir S_2 permet d'enregistrer simultanément les caractéristiques permettant de calculer T^-. Quand la sonde S_1 est placée à l'extérieur du plasmoïde (c'est-à-dire dans la gaine) les oscillations sont encore visibles mais sont en général d'amplitude moindre. Remarquons encore que les oscillations se produisent dans un domaine où la fréquence de collision ions/molécules est toujours inférieure à la fréquence ionique et que la longueur d'onde de l'oscillation est effectivement plus grande que le rayon de Debye calculé d'après nos mesures de T^- et de n par sonde de Langmuir.

Les oscillations détectées présentent un aspect assez confus et leurs amplitudes sont variables. Nous n'avons retenu que les oscillations d'apparence sinusoïdales et de forte amplitude.

Ces oscillations correspondent assez bien à un système stationnaire vibrant sur le mode $\varnothing/2 = \lambda$. Elles indiquent en outre que les fréquences dépendent de $(T^-/m^+)^{1/2}$.

Tableau comparatif des résultats expérimentaux et des fréquences calculées.

Gaz.	Nombre de points exp.	Ø moy. (cm).	T^- moyen ± 20 % (°K).	Fréquence moyenne (kc) calculée.	Fréquence moyenne (kc) mesurée.
O_2 = 32	7	10	200 000	260,5	252,5
N_2 = 28	3	16	175 000	160,0	154,6
H_2 = 2	7	14	160 000	620,6	613,0
Ne = 20	3	15	215 000	227,3	214,0
Hg = 200	5	14	234 000	82,2	84,2

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) K. W. Wood, *Phys. Rev.*, 35, 1930, p. 673.
(2) A. J. Hatch, *Second Un. Nations Int. Conf. on Peaceful Uses of At. Energy*, 15, p. 351.
(3) E. R. Harrison, *Jour. Electr. and Control*, 4, 1958, p. 319.
(4) R. Geller, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2749.
(5) I. Alexeff et R. Neidigh, *B. A. P. S.*, II, 6, n° 3, avril 1961.
(6) L. Tonks et I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 195.
(7) W. Newcomb, *U. C. R. L.* 4941, 1957.
(8) L. Spitzer, *Physics of Fully-Ionized Gases*.
(9) Pendant la rédaction de cet article nous avons eu connaissance du travail de F. W. Crawford, *Phys. Rev. Letters*, 6, n° 12, 1961, p. 663.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le couple électromagnétique de la machine asynchrone monophasée.* Note de M. **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur démontre que la décomposition en deux machines asynchrones triphasées d'une machine asynchrone monophasée conduit à la même valeur du couple électromagnétique.

Considérons une machine asynchrone triphasée bipolaire, alimentée en monophasé sous la tension U en utilisant les bobinages de deux phases montés en série, dans laquelle le rotor est assimilé à une armature à collecteur muni de quatre lignes de balais court-circuitées deux à deux comme l'indique la figure 1.

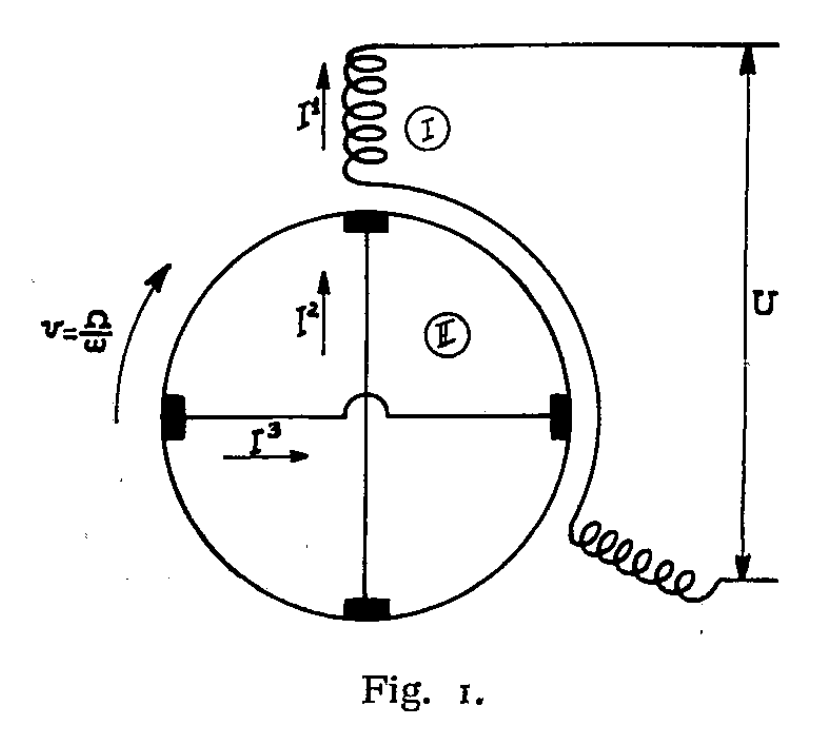


Fig. 1.

Adoptons les notations : R_1 et $\mathcal{L}_1$ pour un enroulement du stator, R_2 et $\mathcal{L}_2$ pour un enroulement du rotor, $\mathcal{M}$ mutuelle inductance entre les enroulements I et II et $v = \Omega/\omega$ rapport de la vitesse de la machine à la vitesse de synchronisme.

Les équations régissant le fonctionnement de cette machine sont :

$$(1)\qquad \begin{vmatrix} 2R_1 + j3\mathcal{L}_1\omega & j\dfrac{3}{2}\mathcal{M}\omega & -j\dfrac{\mathcal{M}\omega\sqrt{3}}{2} \\ \dfrac{3}{2}j\mathcal{M}\omega - \dfrac{\mathcal{M}\omega v\sqrt{3}}{2} & R_2 + j\mathcal{L}_2\omega & \mathcal{L}_2\omega v \\ -\dfrac{3}{2}\mathcal{M}\omega v - j\dfrac{\mathcal{M}\omega\sqrt{3}}{2} & -\mathcal{L}_2\omega v & R_2 + j\mathcal{L}_2\omega \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} I^1 \\ I^2 \\ I^3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} U \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}$$

D'où les expressions des courants, puis celle du couple électromagnétique Γ :

$$(2)\qquad \left|\frac{U}{2}\right|^2 \frac{3\dfrac{\mathfrak{M}^2}{\mathcal{L}_2}\dfrac{R_2}{\mathcal{L}_2\omega}\rho\left[(1-\rho^2)-\dfrac{R_2^2}{\mathcal{L}_2^2\omega^2}\right]}{\left\{\begin{array}{l}\left[R_1\dfrac{R_2^2}{\mathcal{L}_2^2\omega^2}-R_1(1-\rho^2)-\dfrac{R_2}{\mathcal{L}_2\omega}\left(\dfrac{3}{2}\mathcal{L}_1\omega+\dfrac{3}{2}N_1\omega\right)\right]^2\\ \quad+\left[\dfrac{3}{2}\mathcal{L}_1\omega\dfrac{R_2^2}{\mathcal{L}_2^2\omega^2}+2R_1\dfrac{R_2}{\mathcal{L}_2\omega}-\dfrac{3}{2}N_1\omega(1-\rho^2)\right]^2\end{array}\right\}}.$$

Soit par ailleurs deux machines asynchrones identiques à la première, couplées arbre à arbre, connectées comme l'indique la figure 2, et alimentées par un système de tensions triphasées symétriques.

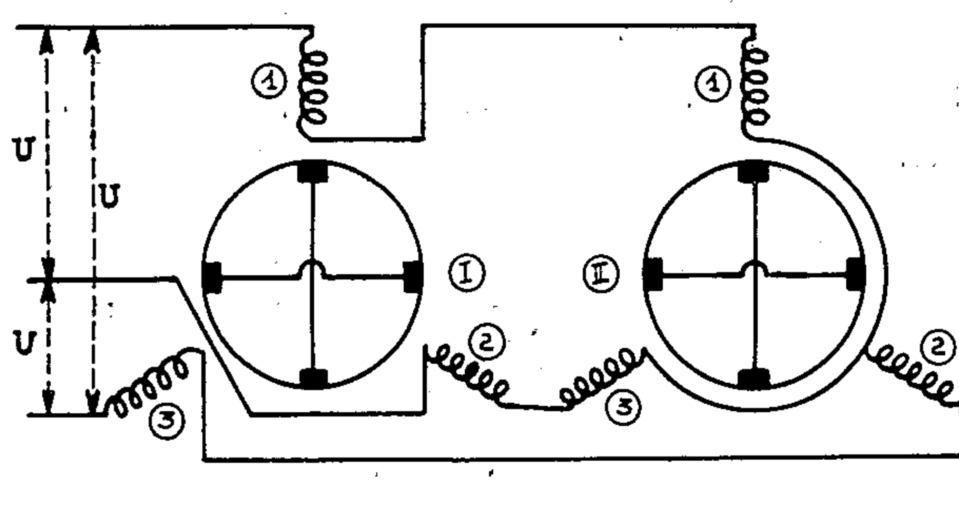


Fig. 2.

Utilisant les mêmes notations ainsi que le même procédé de calcul, le couple électromagnétique de la machine I s'écrit :

$$(3)\qquad \Gamma_1=\frac{8}{9}\left|\frac{U}{\sqrt{3}}\right|^2\frac{1}{\omega}\frac{\mathfrak{M}^2\omega^2(1-\rho)R_2[R_2^2+\mathcal{L}_2^2\omega^2(1+\rho)^2]}{|\Delta|^2},$$

avec

$$(4)\qquad \Delta=\mathfrak{M}^2\omega^2(1-\rho)\frac{2}{3}[R_2+j\mathcal{L}_2\omega(1+\rho)]+\mathfrak{M}^2\omega^2(1+\rho)\frac{2}{3}[R_2+j\mathcal{L}_2\omega(1-\rho)]$$
$$+[2R_1+3j\mathcal{L}_1\omega]\frac{2}{3}[R_2+j\mathcal{L}_2\omega(1+\rho)]\frac{2}{3}[R_2+j\mathcal{L}_2\omega(1-\rho)].$$

Pour le couple électromagnétique de la machine II on obtient

$$(5)\qquad \Gamma_2=-\frac{8}{9}\left|\frac{U}{\sqrt{3}}\right|^2\frac{1}{\omega}\frac{\mathfrak{M}^2\omega^2(1+\rho)R_2[R_2^2+\mathcal{L}_2^2\omega^2(1+\rho)]}{|\Delta|^2}.$$

Le couple total est

$$(6)\qquad \Gamma'=\Gamma_1+\Gamma_2.$$

En substituant dans (6) Γ_1 et Γ_2 par (3) et (5) on obtient pour Γ' une expression identique à celle de Γ.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la vibration de valence* ν (O—H) « *libre* » *des alcools secondaires éthyléniques en absorption infrarouge.* Note (*) de MM. **Paul Arnaud** et **Yves Armand**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'influence de la structure des alcools secondaires éthyléniques sur la forme, la position et l'intensité de la bande ν (O—H) « libre » est précisée. Les effets observés sont rattachés à l'isomérie rotationnelle d'une part, et à l'interaction intramoléculaire entre le groupement hydroxyle et les électrons π d'autre part.

Poursuivant l'étude systématique de la bande ν (O—H) libre des alcools aliphatiques éthyléniques [*voir* Note précédente ([1])], nous avons envisagé le cas des alcools secondaires non saturés, dont seulement quelques termes en série aromatique ont déjà été examinés de ce point de vue ([2]), et nous présentons ici quelques premières observations à leur sujet.

Les alcools secondaires figurant dans cette étude — tous rigoureusement purifiés par distillation dans une colonne équivalente à 65 plateaux théoriques — ont été obtenus, soit par réduction au moyen de $LiAlH_4$ de la cétone correspondante ([3]), soit par semi-hydrogénation d'alcools acétyléniques. Ces préparations, ainsi que les constantes physiques des alcools, seront décrites par ailleurs.

Les techniques opératoires concernant l'étude spectrophotométrique sont les mêmes que pour l'étude des alcools primaires ([1]).

Les *alcools secondaires saturés* aliphatiques présentent une bande ν (O—H) libre dissymétrique (*fig.* 1), avec un épaulement du côté des basses fréquences, qu'on peut résoudre graphiquement en deux bandes proches mais distinctes, que nous appellerons bandes II et III, situées respectivement autour de 3 625 et 3 616 cm^{-1}. Le rapport des intensités intégrées de ces deux bandes, A_{II}/A_{III}, est à peu près indépendant de la structure de l'alcool, avec la valeur 2,5 ± 0,6. Ce caractère semble général [la même valeur a été trouvée par Oki et Iwamura ([2]) pour d'autres alcools secondaires] et oppose les alcools secondaires aux alcools primaires pour lesquels ce rapport est variable selon la structure du reste de la molécule. Ces deux bandes ont été attribuées ([2]), ([4]) à l'existence de deux isomères de rotation :



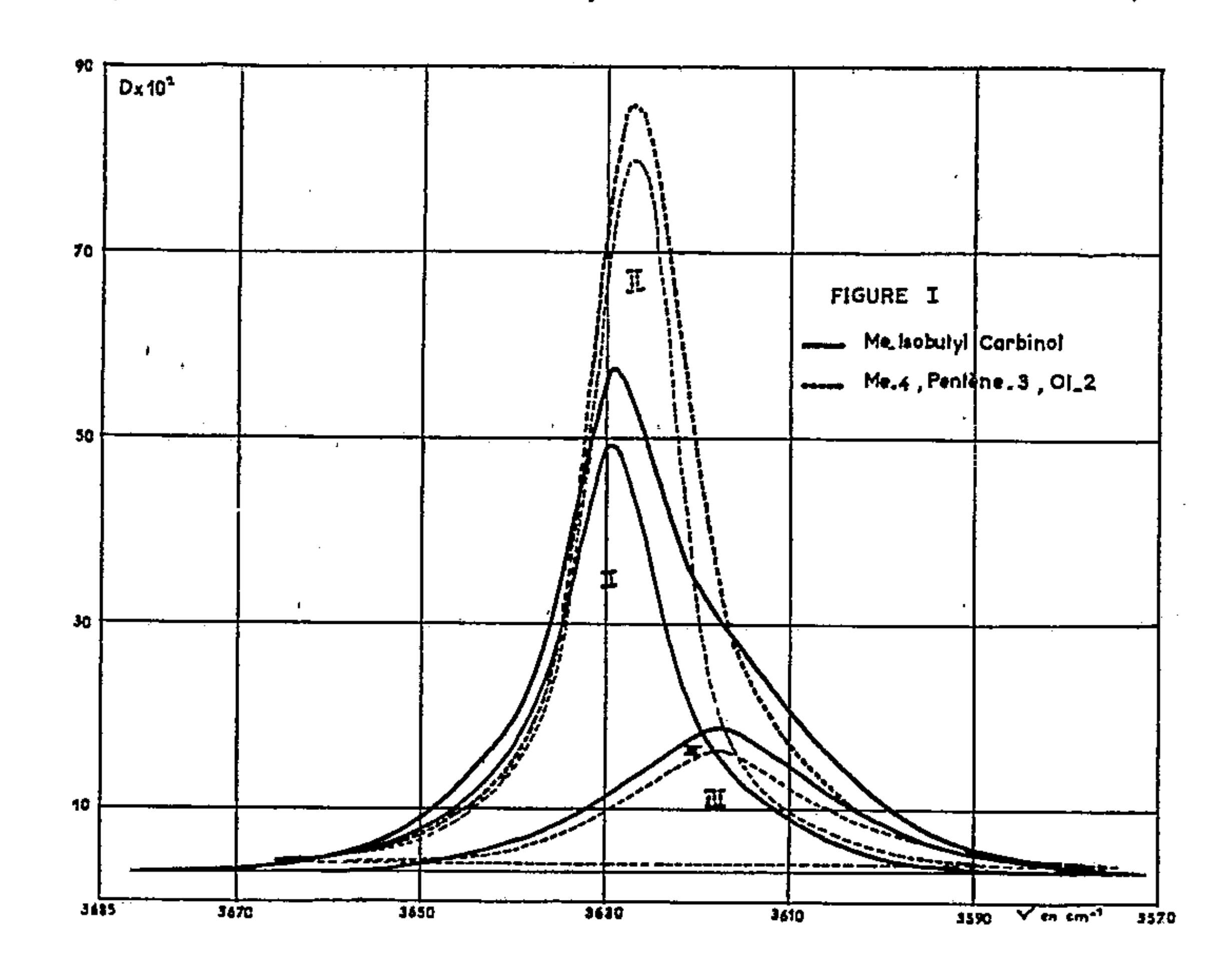
Les *alcools secondaires* αβ-*éthyléniques* (*voir* tableau et *fig.* 1) présentent toujours ces deux bandes, respectivement à 3 625 ± 2 et 3 615 ± 2 cm^{-1}, et la bande II reste toujours plus intense que la bande III, le rapport A_{II}/A_{III} étant toutefois supérieur au même rapport concernant les alcools saturés

correspondants (exception faite pour F). Ce résultat suggère que c'est la forme II qui se trouve stabilisée par interaction entre l'hydroxyle et les électrons π; de fait, l'examen de modèles moléculaires montre qu'une telle interaction est plus probable dans la conformation II que dans la conformation III.

C / H H C=C — II   C H / H C=C — III

Alcools $\alpha\beta$-éthyléniques.	ν (cm⁻¹) Bande II.	Bande III.	$\frac{A_{II}}{A_{III}}$.
A. Butène-3 ol-2	3 625	3 613	3,56
B. Éthyl-3 butène-3 ol-2	3 623	3 612	6,98
C. Pentène-3 ol-2	3 627	3 617	4,40
D. Méthyl-3 pentène-3 ol-2	3 624	3 613	4,83
E. Méthyl-4 pentène-3 ol-2	3 626	3 617	3,47
F. Dimthyl-5.5 hexène-3 ol-2 (cis)	3 626	3 617	2,36
G. Diméthyl-5.5 hexène-3 ol-2 (trans)	3 624	3 614	5,99

Alcools $\beta\gamma$-éthyléniques.	ν (cm⁻¹). Bande II.	Bande III.	Bande IV.	$\frac{A_{II}}{A_{III}}$.	$\frac{A_{II}+A_{III}}{A_{IV}}$.
H. Pentène-4 ol-2	3 629	3 620	3 596	4,84	0,83
I. Méthyl-4 pentène-4 ol-2	3 627	3 618	3 583	0,80	0,54



Quant à l'effet de l'introduction de radicaux autour de la double liaison, on observe que :

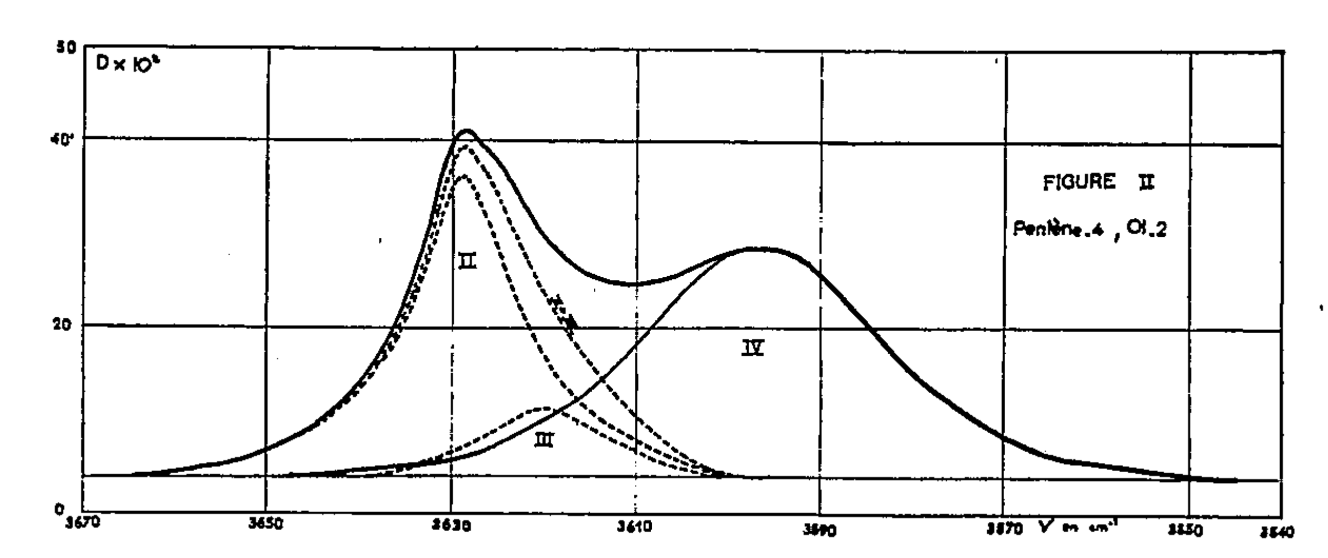
— une substitution sur le carbone α (alcool B) produit une élévation importante du rapport A_{II}/A_{III};

— une substitution sur le carbone β (alcool C) l'augmente également, mais dans une moindre mesure, et une deuxième substitution sur ce même

carbone (alcool E) diminue encore cet effet. Cette influence pourrait s'expliquer par le fait que dans l'alcool C, qui a la conformation trans, le —CH_3 n'entrave pas le rapprochement de l'hydroxyle et de la double liaison, alors que dans l'alcool E il y a nécessairement un groupe méthyle qui « gêne » l'hydroxyle; on retrouve un effet stérique du même ordre en comparant les alcools F et G : le rapport A_{II}/A_{III} est aussi faible que pour un alcool saturé dans le cas de F qui est cis, et prend au contraire une valeur élevée pour G qui est trans;

— enfin une substitution simultanée sur les deux carbones α et β ne produit pas un effet sensiblement plus fort qu'une seule en β, et un effet moins important qu'une seule en α (la même constatation a pu être faite pour les alcools prmaires).

Les *alcools secondaires $\beta\gamma$-éthyléniques* présentent trois bandes (*fig.* 2) : les bandes II et III des alcools saturés et $\alpha\beta$-éthyléniques, et la bande IV déjà trouvée pour les alcools primaires analogues.



La position des bandes II et III semble toujours indépendante de la structure, mais le rapport A_{II}/A_{III} est, par contre, très sensible à l'introduction de radicaux dans le voisinage de la double liaison.

La bande IV, au contraire (et toujours comme pour les alcools primaires analogues), est beaucoup moins bien localisée, et la présence d'un groupe méthyle sur le carbone β la déplace de 13 cm^{-1} vers les basses fréquences et augmente son intensité relative, mais la présence de cette bande, facilement observable, peut néanmoins constituer un signe distinctif des alcools secondaires $\beta\gamma$-éthyléniques par rapport à leurs isomères $\alpha\beta$-éthyléniques.

(*) Séance du 28 août 1961.

(1) P. ARNAUD et Y. ARMAND, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1426.

(2) M. OKI et H. IWAMURA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 1959, p. 950.

(3) R. F. NYSTROM et W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1197.

(4) BADGER et BAUER, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 711.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Grenoble.*)

FLUORESCENCE. — *Le paramètre fréquence et le tube fluorescent.* Note (*) de MM. **Jacques-Charles Risler** et **René Hardy**, transmise par M. Hippolyte Parodi.

Il a été signalé, dans deux Notes précédentes ([1]), l'influence de la fréquence sur l'efficacité lumineuse des tubes fluorescents dits de 6 et de 20 W.

La même expérimentation effectuée sur le tube dit de 40 W montre, d'une manière encore plus nette, l'intérêt des fréquences préférentielles ou adaptées. Si, en effet, à la fréquence du secteur alternatif 50 c/s, l'ensemble de la lampe (tube et self de stabilisation) dissipe nécessairement une puissance globale de 55 W pour un éclairement de 200 lx, on observe que, à la fréquence préférentielle de 12 kc/s et jusqu'à 18 kc/s environ, il suffit d'une puissance globale de 18 W pour obtenir le même éclairement.

Cette expérimentation effectuée sur des tubes de même origine, mais qui ne diffèrent que par leur longueur, leur diamètre et la puissance qu'ils absorbent, montre non seulement l'avantage de la fréquence préférentielle, mais aussi la manière dont ce nouveau facteur *s'insère dans l'ensemble des paramètres fondamentaux régissant le tube à décharge et le tube fluorescent en particulier*, selon la formule générale de la loi de Paschen :

$$V_d = f(pd),$$

où p est la pression du gaz et d la distance des électrodes.

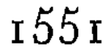
En bref, chacun de ces paramètres concourt individuellement à l'apparition et à la stabilisation d'un maximum d'énergie de la radiation excitatrice et de résonance $\lambda = 2\,537$ Å et leur interdépendance aboutit, en dernière analyse, à l'obtention d'une densité électronique optimale. On comprend, de ce fait, que le tube à cathode chaude donne un meilleur rendement, l'émission d'électrons et l'ionisation de la vapeur de mercure étant sous la dépendance de l'effet thermoionique, selon la loi de Richardson :

$$i\ (\text{A/cm}^2) = \text{AT}^2 e^{\frac{-b_2}{\text{T}}},$$

où T température absolue en degrés Kelvin, A et b caractéristiques spécifiques du métal des électrodes.

Dans la bande des fréquences préférentielles explorée entre 8 et 25 kc/s, l'ionisation au contraire n'est plus provoquée par l'effet thermoionique, mais par l'accélération des électrons sous l'influence du champ électromagnétique élevé. La conséquence en est :

1° une très forte diminution (65 à 70 %) du potentiel disruptif (chute cathodique) ou d'extraction de l'électron;



Influence de l'intensité.

Influence de la température.

Influence du diamètre.

Effets de l'augmentation du diamètre pour une longueur de tube déterminée et une densité de courant constante.

Influence de la longueur du tube ou de la lampe.

Influence de la cathode.

Influence de la température des parois de la lampe sur le rendement lumineux

Fig. 1. — Paramètres fondamentaux du tube fluorescent.

2° un abaissement de la chute en volts par centimètre carré de la colonne positive qui décroît proportionnellement à la fréquence, à partir de 300 Hz;

3° une diminution notable (20 % environ) du potentiel de réamorçage cyclique.

En conséquence un abaissement de la puissance nécessaire proportionnel à une fréquence optimale.

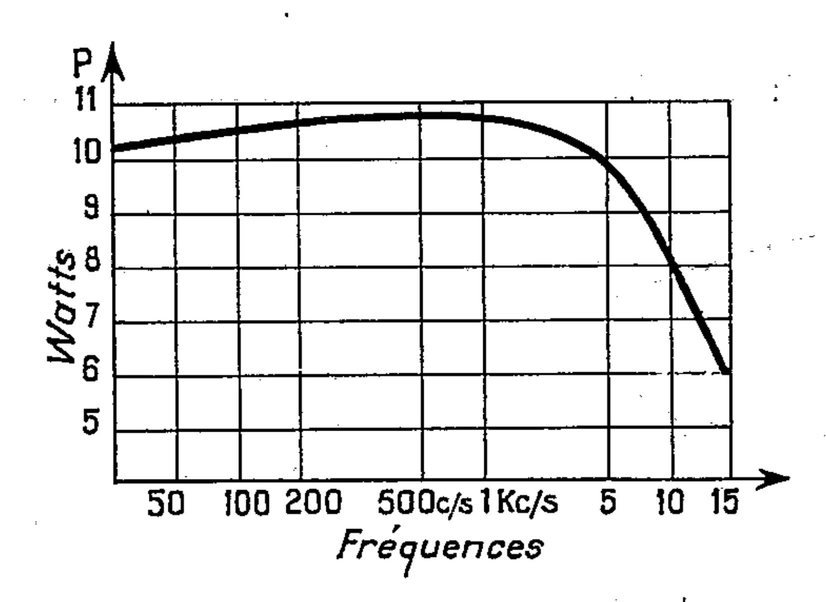


Fig. 2. — Influence de la fréquence (Ch. Risler et R, Hardy).

La détermination précise de la fréquence permet la réalisation de performances certaines, à la condition d'adapter le système oscillant à chaque type particulier de lampe. Il convient que la fréquence du courant de sortie de générateur soit accordée au circuit de résonance constitué par le tube. D'où la nécessité de réaliser une adaptation d'impédance pour obtenir du montage de stabilisation le maximum de gain.

Ce point essentiel, nous l'avons étudié avec Georges Pelché, en reprenant l'expérimentation sur le tube de 6 W.

	Tube dit de 6 W.
Puissance consommée à la fréquence du secteur 50 c/s (W)...	10,5
Puissance consommée à la fréquence préférentielle 15 kc/s :	
Premier essai (W)....................................	2,9
Deuxième essai (W)...................................	1,9

Il est facile de comprendre que l'amorçage du tube pour une aussi faible puissance que celle indiquée au deuxième essai, le haut rendement obtenu, permettent dans certains domaines l'*utilisation pratique des sources d'énergie faible.*

(*) Séance du 11 septembre 1961.

(1) J. Ch. Risler, *Comptes rendus* 251, 1960, p. 326; 253, 1961, p. 1323.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *L'effet Compton dans les cristaux de silicium.* Note de Mlle **Janine Corbeau**, présentée par M. Jean Laval.

L'intensité de l'effet Compton dans les cristaux de silicium a été déterminée en mesurant les flux des rayons X diffusés par des monocristaux, maintenus à la température de — 196°C (température d'ébullition de l'azote liquide).

La diffusion des rayons X par les cristaux a pour causes principales l'agitation thermique des atomes et l'effet Compton.

Les ondes élastiques formées par les oscillations harmoniques des atomes produisent des ondes dans la densité électronique du milieu cristallin; et ces ondes de densité électronique réfléchissent sélectivement les rayons X; la réflexion peut avoir lieu sur des ondes qui sont formées par une seule oscillation harmonique des atomes, par deux oscillations harmoniques des atomes, etc.; la diffusion due à ces réflexions est dite du premier ordre, du deuxième ordre, etc. ([1]), ([2]). Cette diffusion, provoquée par l'agitation thermique, croît avec la température, et une diffusion d'ordre donné augmente d'autant plus rapidement que son ordre est plus élevé.

L'effet Compton consiste essentiellement en un transfert d'énergie d'un photon à un électron (dit de recul) qui est éjecté hors d'un atome; son intensité est mesurée par celle de la diffusion des rayons X qu'il produit.

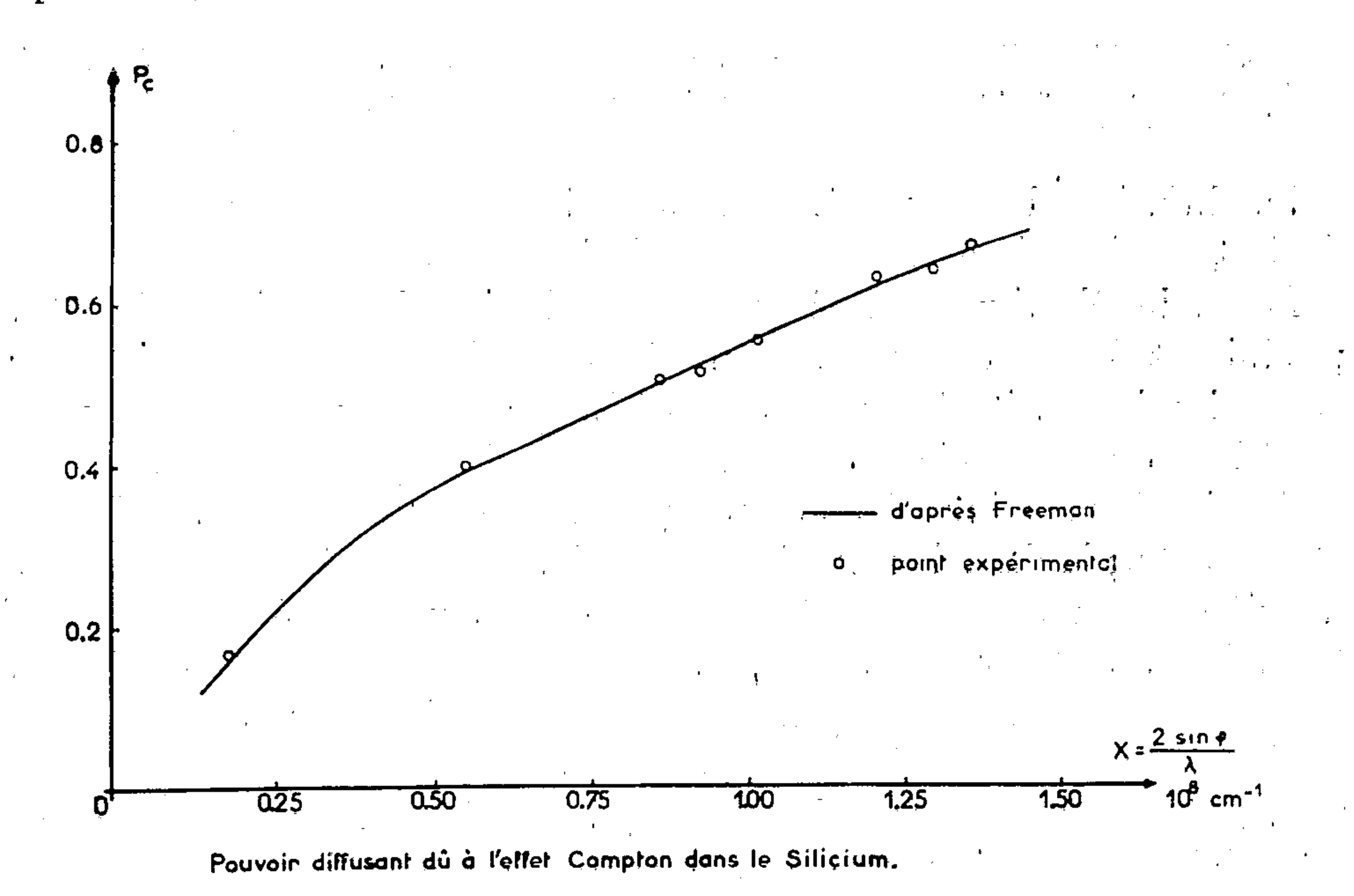
Si le cristal est supposé sans défaut, son pouvoir diffusant total ([3]) pour les rayons X est la somme des pouvoirs diffusants d'ordres 1, 2, ..., qui ressortissent à l'agitation thermique et du pouvoir diffusant dû à l'effet Compton.

Afin de déterminer dans les cristaux de silicium l'intensité de la diffusion par effet Compton, j'ai abaissé la température de ces cristaux de façon à réduire la diffusion résultant de l'agitation thermique; comme les cristaux de silicium fondent à température élevée (1420°C), leur pouvoir diffusant total d'agitation thermique se réduit sensiblement, à la température ordinaire, au pouvoir diffusant d'ordre 1, et à —196°C ce pouvoir diffusant du premier ordre est sensiblement le même qu'au zéro absolu, sauf si le pôle de diffusion est près d'un nœud du réseau polaire ([3]).

J'ai mesuré l'intensité totale des rayons X diffusés pour des vecteurs de diffusion $\vec{D}\left(|\vec{D}| = 2\sin\varphi/\lambda\right)$ dirigés suivant un axe de symétrie quaternaire; les pôles de diffusion tombent entre les points (100) et (800), et $2\sin\varphi/\lambda$ varie de 0,184 à $1,350.10^8\ \text{cm}^{-1}$. La diffusion ainsi mesurée comprend une part due aux oscillations élastiques longitudinales qui sont pilotées par des vecteurs d'onde parallèles à l'axe de symétrie quaternaire. J'ai déterminé les fréquences et la polarisation de ces oscillations à partir des données expérimentales suivantes :

— les trois coefficients d'élasticité C_{11}, C_{12}, C_{44} ([4]);

— la fréquence des oscillations rapides, longitudinale et transversale, qui se propagent suivant un axe de symétrie quaternaire, et dont le vecteur d'onde est très petit par rapport au rayon de la première zone ([5]);
et j'ai pris en compte les forces de rappel s'exerçant entre un atome et ses premiers, deuxièmes et troisièmes voisins.



Pouvoir diffusant dû à l'effet Compton dans le Silicium.

J'ai calculé, selon la méthode de Laval ([1]) le pouvoir diffusant d'ordre 1 des oscillations longitudinales considérées; il est environ quatre fois plus faible que le pouvoir diffusant mesuré. En retranchant ce pouvoir diffusant calculé du pouvoir diffusant mesuré on obtient le pouvoir diffusant dû à l'effet Compton. Même si l'erreur commise sur l'évaluation du pouvoir diffusant dû à l'agitation thermique atteint le 1/10e, l'erreur qui affecte de ce fait le pouvoir diffusant dû à l'effet Compton s'élève seulement à quelques centièmes.

Tableau des résultats.

D.10^{-8} cm.	P mesuré.	P_1 calculé.	P_c mesuré.	P_c Freeman.
0,184	0,186	0,020	0,166	0,158
0,552	0,502	0,099	0,403	0,390
0,859	0,701	0,191	0,510	0,506
0,921	0,672	0,152	0,520	0,530
1,012	0,691	0,130	0,561	0,564
1,197	0,769	0,130	0,639	0,626
1,288	0,802	0,155	0,647	0,654
1,350	0,875	0,198	0,677	0,672

Sur la figure ci-dessus, la courbe représente les pouvoirs diffusants par effet Compton en fonction de $2 \sin\varphi/\lambda$ obtenus d'après les calculs de

Freeman (6); j'ai porté sur la même figure les résultats de mes expériences. On voit que les pouvoirs diffusants calculés par Freeman s'accordent sensiblement avec mes données expérimentales.

(1) J. LAVAL, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 64, 1941, p. 1.
(2) J. LAVAL, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 545 et 657.
(3) J. LAVAL, *Thèse* (*Bull. Soc. franç. Minér.*, 62, nos 4-5-6, 1939, p. 22-31).
(4) H. J. MC SKIMIN, *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 988.
(5) B. N. BROCKHOUSE, *Phys. Rev. Letters*, 2, 1959, p. 256, H. PALEVSKY, D. J. HUGHES, W. KLEY et E. TUNKELO, *Phys. Rev. Letters*, 2, 1959, p. 258.
(6) A. J. FREEMAN, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 929.

(*Laboratoire attaché à la chaire de Physique théorique du Collège de France.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Détermination des compliances élastiques et des modules piézoélectriques du sulfate de glycocolle.* Note (*) de M. **Francis Gilletta**, transmise par M. Louis Néel.

L'objet de cette Note est de compléter les résultats partiels publiés antérieurement ([1]).

Les tensions et le champ électrique sont liés aux déformations par la relation matricielle :

$$X] = [s]\,T] + [d]\,E],$$

avec

$$[s] = \begin{vmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & s_{15} & 0 \\ & s_{22} & s_{23} & 0 & s_{25} & 0 \\ & & s_{33} & 0 & s_{35} & 0 \\ & & & s_{44} & 0 & s_{46} \\ & & & & s_{55} & 0 \\ & & & & & s_{66} \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad [d] = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{vmatrix}.$$

La mesures des fréquences de résonance et d'antirésonance de plaques et de barreaux convenablement orientés nous a conduit aux résultats suivants, relatifs à la température de 20°C :

Compliances élastiques adiabatiques :

$s_{11}=$	35,1	$.10^{-13}$ cm²/dynes,	$s_{25}\simeq$		10^{-13} cm²/dynes,
$s_{12}=$	$-$ 10,1	»	$s_{33}=$	86,0	»
$s_{13}=$	$-$ 53,8	»	$s_{35}=$	$-$ 6	»
$s_{15}=$	8,5	»	$s_{44}=$	95,7	»
$s_{22}=$	67,5	»	$s_{46}=$	9,9	»
$s_{23}=$	$-$ 56,4	»	$s_{55}=$	156,1	»
			$s_{66}=$	164,9	»

Modules piézoélectriques adiabatiques

$d_{21}=-16.10^{-8}$	statCb/dynes,	$d_{14}\simeq 0$,
$d_{22}=-28$	»	$d_{16}\simeq 0$,
$d_{23}=+41$	»	$d_{34}\simeq 0$,
$d_{25}=+6$	»	$d_{36}\simeq 0$.

Les échantillons ont été soumis à l'action d'un champ électrique afin de les rendre aussi monodomaines que possible. La constante diélectrique suivant l'axe ferroélectrique, nécessaire à la détermination des modules piézoélectriques a été déterminée après vibration du cristal. On aboutit alors à un état parfaitement déterminé et l'on constate que, au-dessous du point de transition t_0,

$$\varepsilon = \frac{C}{3(t_0 - t)},$$

C étant la constante de Curie relative à la phase paraélectrique.

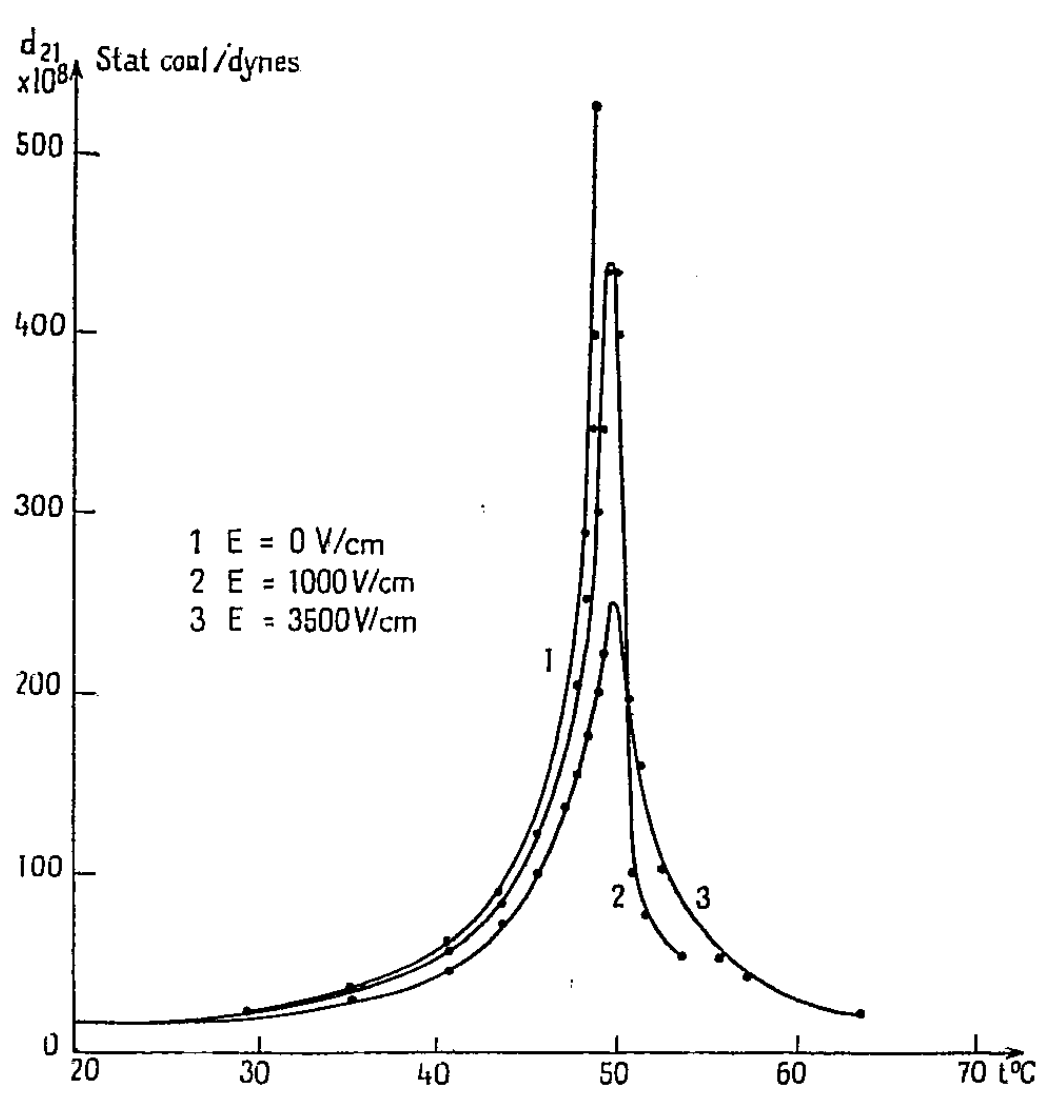


Fig. 1. — Variations du module piézoélectrique d_{21} adiabatique en fonction de la température et du champ électrique continu appliqué.

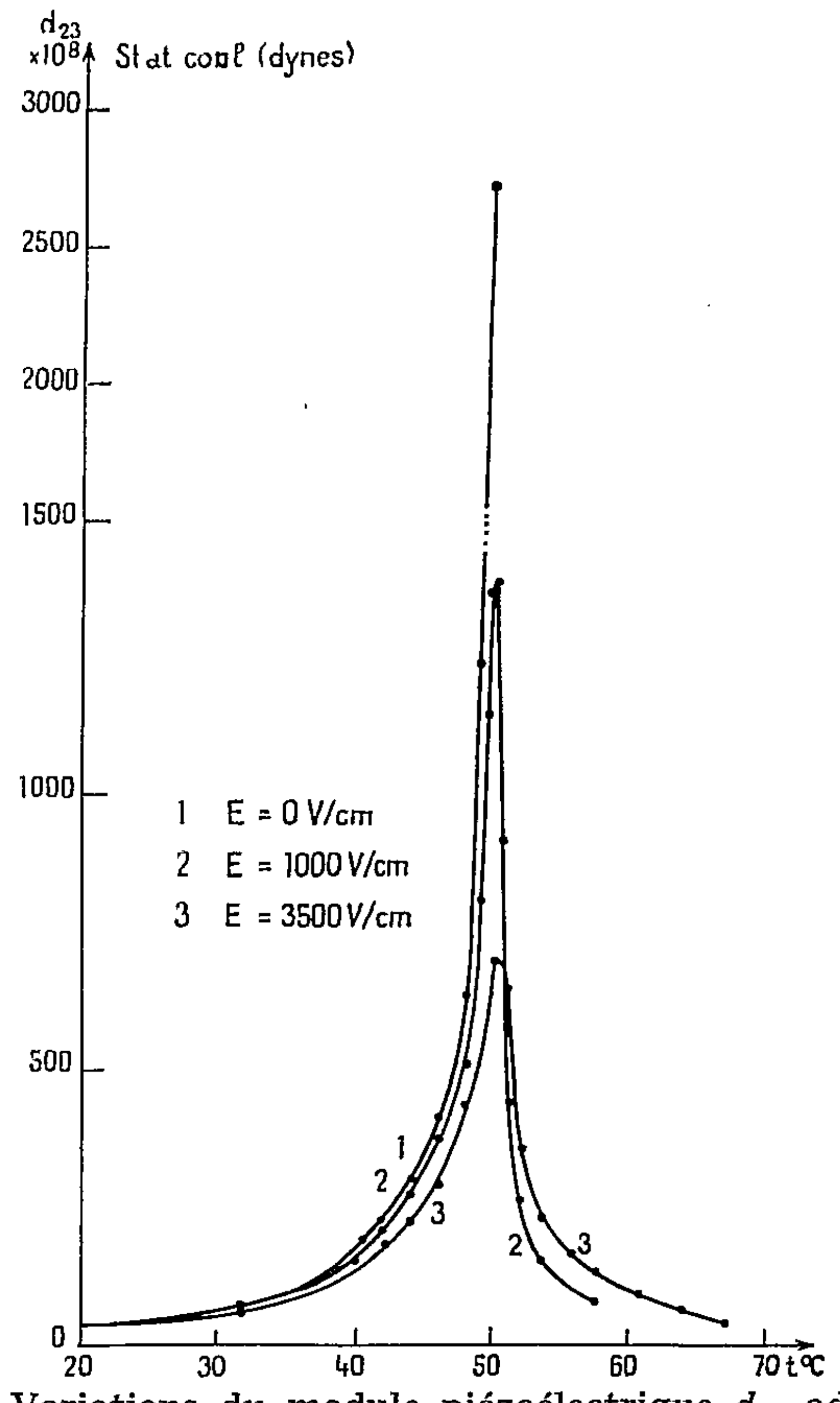


Fig. 2. — Variations du module piézoélectrique d_{23} adiabatique, en fonction de la température et du champ électrique continu appliqué.

Ceci montre que le renversement des domaines n'est pas total, car on devrait dans ce cas avoir

$$\varepsilon = \frac{C}{2(t_0 - t)}.$$

C'est sans doute la raison pour laquelle la valeur des modules piézoélectriques peut varier de 10 à 15 % lorsqu'on passe d'un cristal à un autre.

Nous avons également étudié les variations des compliances élastiques et des modules piézoélectriques abiabatiques en fonction de la température et d'un champ électrique continu appliqué. Les figures 1 et 2 représentent les résultats obtenus pour d_{21} et d_{23}.

Il est possible de déduire de la théorie phénoménologique du sulfate de glycocolle que les modules d_{14}, d_{16}, d_{34} et d_{36} sont nuls ou très faibles. Par contre, cette théorie ne permet pas de rendre compte des variations des modules piézoélectriques d_{21}, d_{22}, d_{23} et d_{25}.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) F. GILLETTA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3162.

(*Laboratoire de Physique cristalline, Faculté des Sciences, Orsay.*)

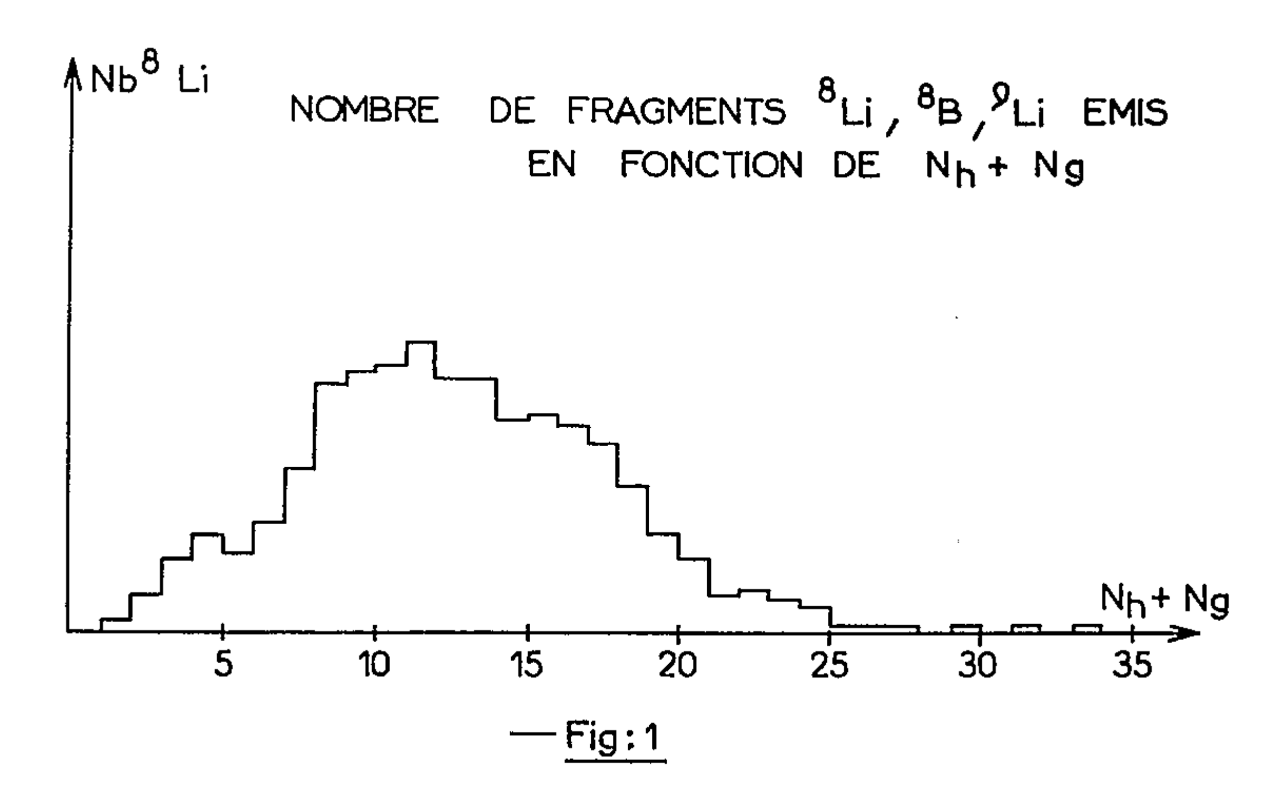
PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude de l'émission de traces « marteaux » dans les interactions de protons de* 24,8 GeV/c *avec les noyaux de l'émulsion ionographique.* Note de MM. **Henri Braun**, **Germain Baumann** et **Pierre Cüer**, transmise par M. Francis Perrin.

Les auteurs donnent les courbes de distribution du nombre de fragments en fonction de N_h et N_g, la distribution d'énergie et la distribution angulaire de 700 traces « marteaux ». La distribution angulaire présente un maximum vers 90°, ce qui est en contradiction avec la théorie de l'évaporation. La distribution en énergie donne un nombre de fragments de grande énergie plus élevé que ne le prévoit cette théorie.

Au cours de l'étude générale de l'interaction de protons de 24,8 GeV/c [1] avec les noyaux de l'émulsion ionographique, nous avons dépouillé environ 7 cm³ d'émulsion. Parmi les 75 000 étoiles observées, 800 comportaient l'émission d'un ion ${}^{8}_{3}$Li, ${}^{8}_{5}$B, ${}^{9}_{3}$Li, ce qui indique une fréquence de production de $\sim$ 1,07 %. Dans huit étoiles, nous avons observé l'émission simultanée de deux traces « marteaux ».

Nos statistiques portent sur l'ensemble de particules ${}^{8}_{3}$Li, ${}^{8}_{5}$B, ${}^{9}_{3}$Li. Des travaux de discrimination de ces particules sont en cours avec différents appareils.

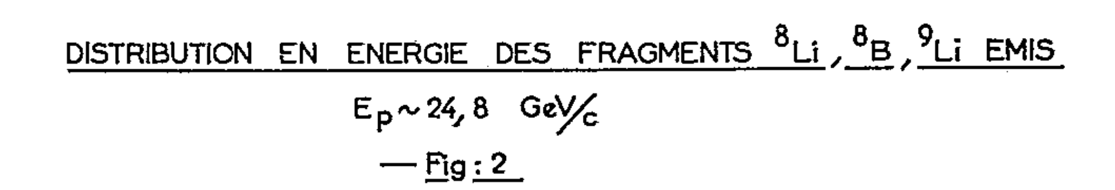
La distribution du nombre de fragments en fonction de $N_h + N_g$ nous montre que ces derniers sont surtout émis dans les noyaux lourds (*fig.* 1)

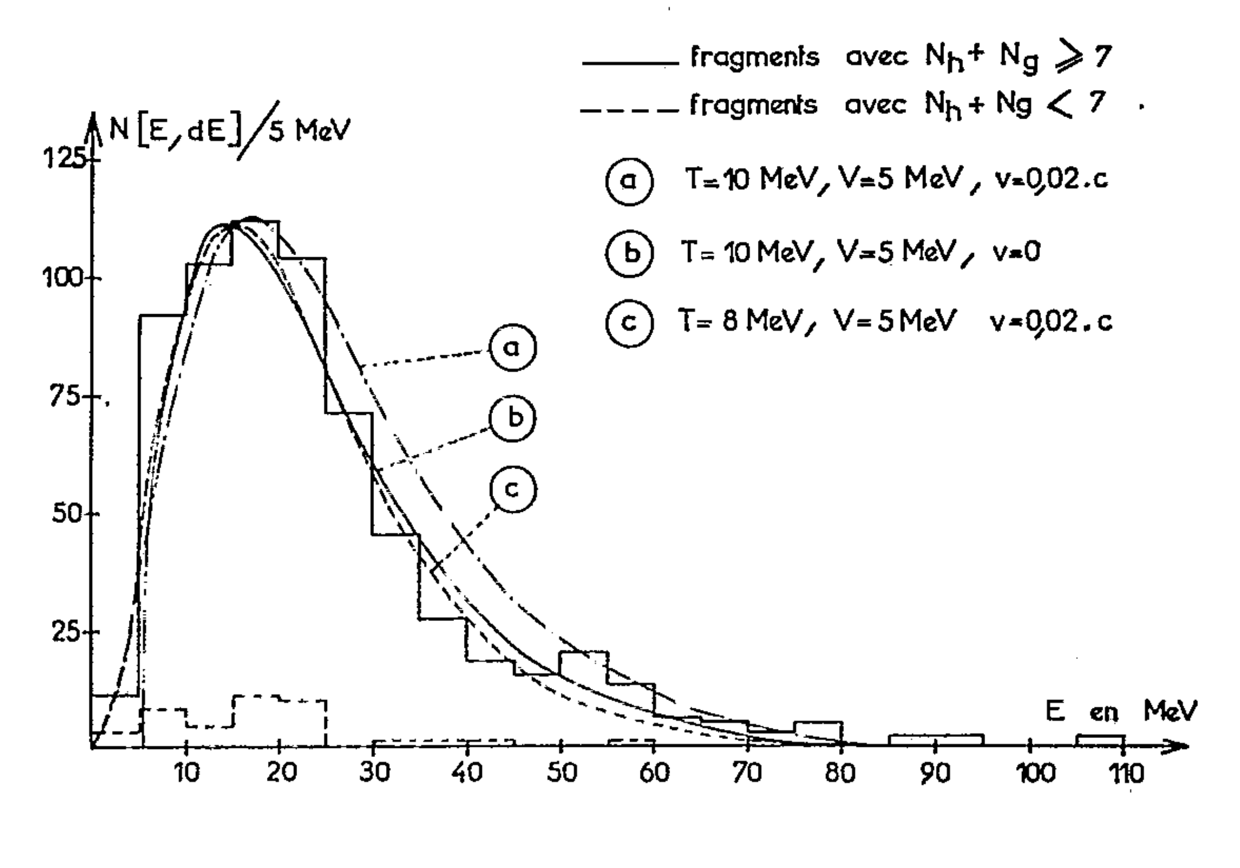


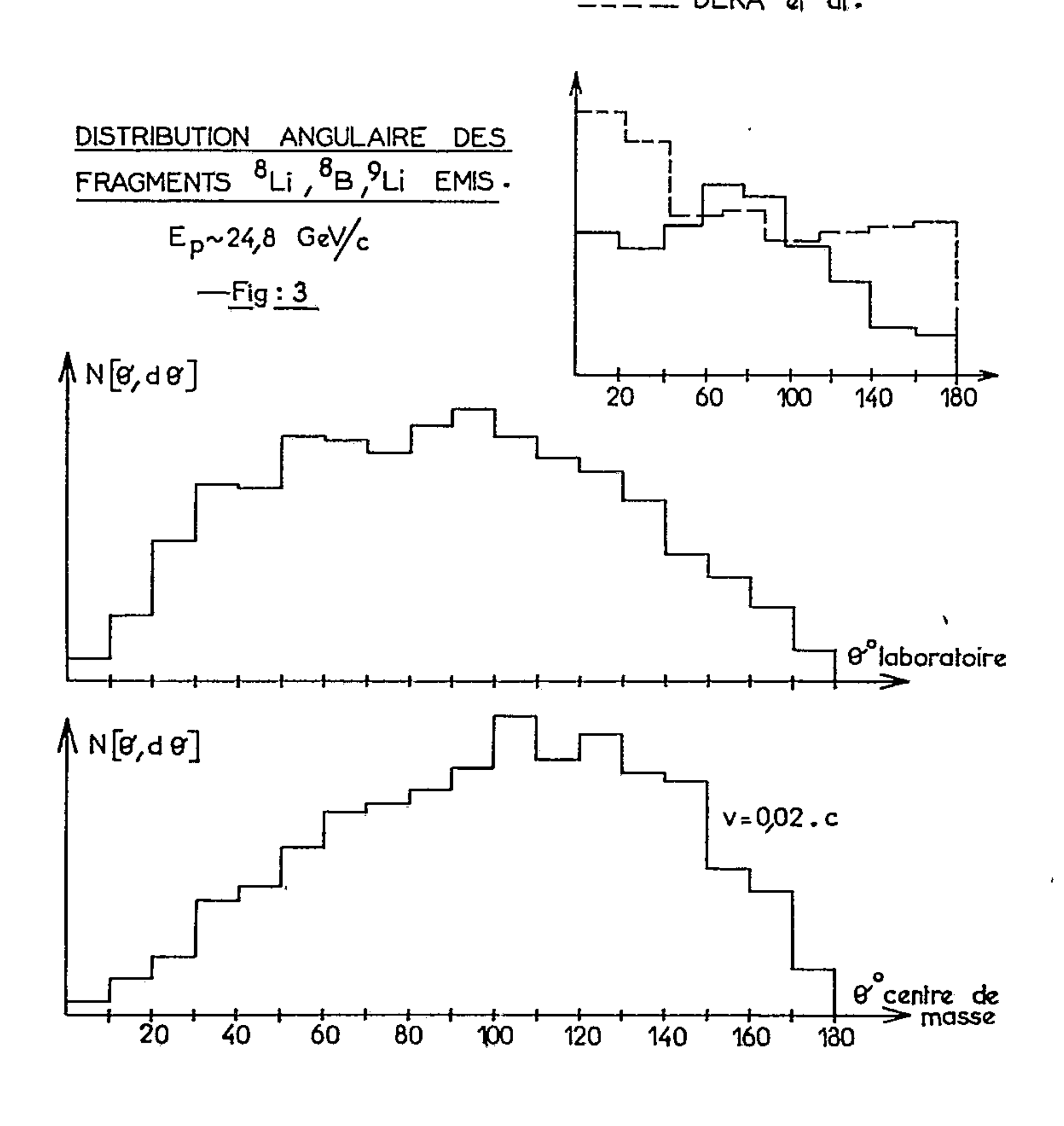
— Fig : 1

en concordance avec la littérature. La distribution en énergie est donnée dans le système du laboratoire (*fig.* 2). Nous y avons superposé des courbes théoriques d'évaporation calculées à l'aide des formules de l'évaporation données par Le Couteur [2]. En faisant varier les paramètres V, T et φ, nous avons calculé différentes courbes, et nous avons reporté sur la figure 2, celles qui semblent être en meilleur accord avec la courbe expérimentale des noyaux avec $N_h + N_g \geq 7$. La distribution angulaire est donnée

dans le système du laboratoire ainsi que dans le système du centre de masse en admettant une vitesse du noyau de 0,02 c, et en prenant comme direction de référence la direction du proton incident (*fig.* 3). A fin de comparaison,







nous avons porté sur la figure 3, les courbes expérimentales de Baker et Katcoff pour des protons de 1, de 2 et de 3 GeV/c (3) et celles de Deka et al. (4) pour des π^- de 4,6 GeV/c.

L'allure des courbes (*b*) et (*c*) (*fig.* 2) dans la région de 10 à 50 MeV est en bon accord avec la courbe expérimentale. Mais au-dessus de 50 MeV et en dessous de 10 MeV, nous avons plus de fragments que ne le prévoit la théorie. Aucune superposition de spectre, comme cela a été suggéré par Skjeggestad et Sorensen (5) ne peut expliquer les fragments énergétiques pour des valeurs de V, T et ρ physiquement acceptables. Cette non-concordance de la théorie de l'évaporation a déjà été signalée par Deka et al. (4), pour des interactions produites par des mésons π^- de 4,6 GeV/c. Nous sommes obligés de conclure que ces fragments énergétiques ne sont pas produits dans un processus d'évaporation, mais par un autre mécanisme.

La distribution angulaire dans le système du laboratoire (*fig.* 3) présente un maximum vers 90°, ce qui est en nette contradiction avec la théorie de l'évaporation et certains résultats expérimentaux dans les interactions de protons d'énergie inférieure, de rayons cosmiques et de mésons π^-. Par contre, nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Perkins (6) dans les rayons cosmiques, et par Baker et Katcoff (3) avec des protons de 3 GeV/c.

Ce pic vers 90° nous conduit à admettre en plus de l'évaporation un phénomène de création et de réabsorption dans le même noyau de mésons et d'hypérons, et peut être d'hyperfragments à vie très courte et donnant des groupements privilégiés.

(1) Exposition d'un empilement au C. E. R. N. à Genève.
(2) K. J. LE COUTEUR, *Proc. Phys. Soc.*, 63, 1950, p. 259.
(3) E. W. BAKER et S. KATCOFF, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 641.
(4) G. C. DEKA et al., *Nuclear Phys.*, 23, 1961, p. 657.
(5) O. SKJEGGESTAD et S. O. SORENSEN, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1115.
(6) D. H. PERKINS, *Proc. Roy. Soc. London*, 203, 1949, p. 399.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'hydrolyse du chlorure ferrique à l'ébullition.* Note (*) de Mme **Léone Walter Lévy** et M. **Eugène Quéméneur**, transmise par M. Paul Pascal.

Des solutions aqueuses de chlorure ferrique, de concentrations diverses, ont été portées à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique. Aux teneurs inférieures à 2 moles pour 1 000 g, des précipitations se produisent dès que la température atteint environ 85°. Après 1 h d'ébullition qui survient entre 100 et 105° selon la concentration, le système a été refroidi à la température ordinaire. Des échantillons solides ont été pressés entre des papiers filtres et examinés aux rayons X et la méthode des restes a été appliquée pour déterminer la composition des phases solides et liquides.

A cet effet, après décantation et centrifugation cinq prélèvements d'environ 2 à 3 g ont été traités par 25 ml d'acide sulfurique à 20 %. La dissolution est complète après un quart d'heure d'ébullition dans un erlenmeyer muni d'un réfrigérant ascendant. Après refroidissement, neutralisation par l'ammoniaque et addition de nitrate d'ammonium, l'hydroxyde de fer a été précipité par l'ammoniaque à 70°, en présence de bleu de bromothymol. Après filtration et lavage, il a été séché, calciné et pesé sous forme de Fe_2O_3. Dans le filtrat et les eaux de lavage réunis, le chlore a été dosé sous forme de chlorure d'argent par addition d'azotate d'argent nitrique à froid et concentration à l'ébullition à 200 ml.

Les résultats ont été groupés (*fig.* 1) en prenant comme coordonnées les teneurs en chlore et en fer des prises d'essai. Les droites de restes concourent en un point tel que les valeurs relatives à 3 Cl et Fe sont égales à 0,0785 et 1,060 et leur rapport à 0,0741 ce qui correspond pour la phase solide à un sel basique de formule Fe_2Cl_6, 25 FeOOH. Les diagrammes de rayons X des précipités formés à partir de solutions de concentrations initiales comprises entre 2 et 0,03 moles de $FeCl_3$ pour 1 000 g sont identiques entre eux et caractéristiques d'un composé nouveau.

Aux concentrations inférieures à 0,03 mole la séparation par centrifugation ne se produit plus complètement du moins à raison de 1 h 30 mn à 8 000 t/mn. En opérant sur 1 l de solution, au-dessous de la concentration de 0,12 mole pour 1 000 g, les quantités de précipité deviennent trop faibles pour que la méthode des restes ait pu être appliquée, elles ne représentent qu'un léger trouble pour la teneur de 0,01 mole.

La courbe (*fig.* 1) qui représente la composition des solutions finales est très voisine de la droite correspondant aux solutions initiales car la phase solide, bien que volumineuse, ne se forme qu'en faible quantité. La différence apparaît à plus grande échelle.

Par ailleurs l'acidité des solutions finales se manifeste nettement si l'on considère la différence stœchiométrique 3 Cl—Fe en fonction de la concentration finale en fer (courbe 1, *fig.* 2). En fonction de ce même

facteur, les courbes données par la détermination des pH (*fig.* 2), avant (courbe 3) et après précipitation (courbe 2) accusent l'augmentation de l'acidité réelle de la solution par suite de la précipitation du sel basique.

Nous avons essayé de séparer le composé basique de sa liqueur mère par addition d'eau ou d'alcool froids et centrifugation jusqu'à ce que le chlore ne précipite plus par le nitrate d'argent dans le liquide de lavage, ce qui se produit pour environ 15 opérations pour l'alcool et 10 pour l'eau. Le traitement à l'eau modifie profondément le rapport 3 Cl/Fe qui, pour l'essai relatif à la concentration 1, s'est abaissé à la valeur 0,05. L'action de l'alcool ne provoque qu'une faible diminution de ce rapport, dont la moyenne pour l'ensemble des essais est égale à 0,0716 $\pm$ 0,0005. La composition des précipités lavés à l'alcool et séchés à l'air à 75° est donc sensiblement la même que celle déduite de la méthode des restes. Les précipités

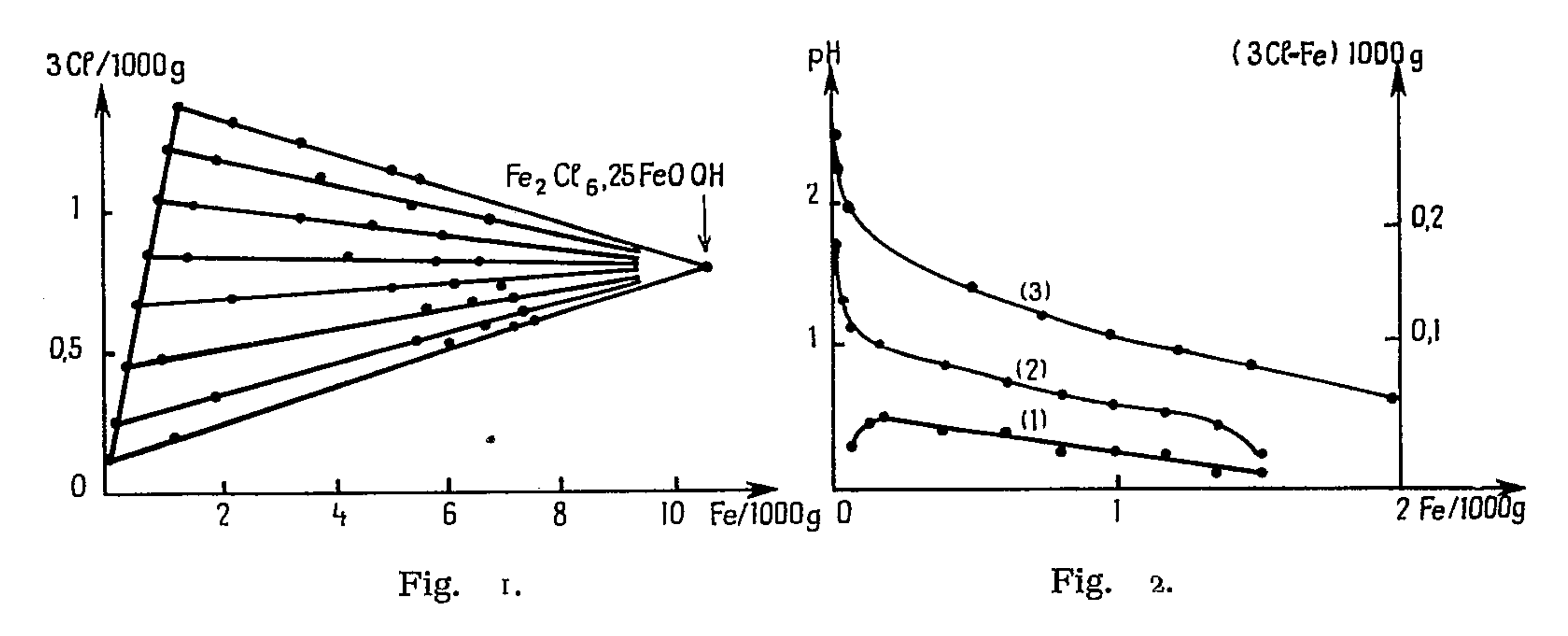


Fig. 1. Fig. 2.

ainsi traités sont hygroscopiques et tendent à reprendre la composition du précipité séché à l'air à la température ordinaire soit Fe_2Cl_6, 25 FeOOH, n H_2O, n étant compris entre 5 et 8.

Si l'on prolonge la durée de l'ébullition au-delà de 1 h, le sel basique primitivement formé se transforme en Fe_2O_3, du moins pour les teneurs en $FeCl_3$ comprises entre 0,12 et 1,72. La réaction est lente, incomplète encore au bout de 500 h, en effet à partir d'une solution de concentration 0,246, le rapport 3 Cl/Fe du solide lavé à l'alcool n'est pas nul, mais égal à 0,005. Toutefois les équidistances réticulaires de ce composé, données ci-après, sont identiques à celles données pour l'oxyde α-Fe_2O_3 par Hanawalt ([1]).

La transformation est insensible pendant les cinq premières heures pour les concentrations comprises entre 0,12 et 1,72. Les résultats analytiques relatifs aux essais de 20 h conduisent à des droites de restes qui commencent à s'incliner vers l'abscisse, au bout de 70 h les raies caractéristiques de l'oxyde apparaissent dans le diagramme. Relativement aux précipitations formées dans les solutions de teneur initiale égale à 2 moles, les droites se déplacent irrégulièrement en fonction de la durée des essais, le précipité, dont le diagramme est toujours celui de Fe_2Cl_6, 25 FeOOH,

se redissout au bout de 250 h dans la solution mère, colorée en brun noir par la formation de l'autocomplexe précédemment signalé ([2]).

Les spectres de rayons X obtenus par transmission sur un échantillon tournant, à l'aide des rayons K_α du cuivre, des phases solides pressées entre des papiers filtres ou bien lavées à l'alcool et séchées à l'air à la température ordinaire ou à 75°, ainsi que celui du composé lavé à l'eau ([3]) sont identiques et présentent, malgré l'intensité du fond continu, des raies très nettes. Les distances réticulaires et les intensités correspondantes ont été évaluées pour le sel basique et l'oxyde :

Fe_2Cl_6, 25FeOOH : 7,47 m; 6,86 fff; 5,54 fff; 5,29 f; 3,73 fff; 3,34 F; 2,64 ff; 2,55 FF; 2,53 fff; 2,37 ff; 2,30 f; 2,11 ff; 2,07 fff; 1,958 m; 1,810 fff; 1,759 ff; 1,733 fff; 1,647 F; 1,517 f; 1,509 fff; 1,484 fff; 1,449 f; 1,382 ff; 1,315 ff; 1,234 fff.

Fe_2O_3 : 3,68 F; 2,70 FF; 2,52 F; 2,21 f; 1,842 m; 1,696 F; 1,602 ff; 1,487 f; 1,454 m; 1,350 fff; 1,314 ff; 1,258 fff.

Ainsi, les solutions de chlorure ferrique de concentrations comprises entre 0,125 et 2 moles pour 1 000 g donnent, par simple ébullition, un sel très basique auquel on peut attribuer la formule Fe_2Cl_6, 25 FeOOH, qui a été caractérisé par ses équidistances réticulaires. Le composé est instable, il se transforme lentement en oxyde Fe_2O_3, terme final de l'hydrolyse.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

([1]) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn et L. K. Frevel, *Ind.-Eng. Chem.*, 10, n° 9, 1938, p. 488.

([2]) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 18, 1959, p. 24.

([3]) Il faut penser que les cristaux de dimensions les plus faibles se décomposent en une substance amorphe, alors que les mieux formés ont résisté à cette destruction.

ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiels normaux de l'électrode argent-chlorure d'argent dans les solvants mixtes eau-éthanol.* Note (*) de MM. **Philippe Séguela** et **Jean-Charles Pariaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'électrode de verre se comporte, aux erreurs d'expérience près, comme une électrode à hydrogène dans certains milieux hydroorganiques. Nous avons montré ([1]) qu'il était possible, dans des conditions déterminées, de calculer la f. é. m. E d'une pile :

(I) $$\text{Pt-H}_2 \mid \text{HCl-Solvant X} \mid \text{AgCl-Ag}$$

si l'on connaît la f. é. m. E′ d'une pile plus facile à manipuler :

(II) $$\text{Électrode de verre} \mid \text{HCl-Solvant X} \mid \text{AgCl-Ag}$$

Dans le système de référence choisi, la relation

$$\frac{E - 352,5}{E' - E_R} = -1,01$$

introduit les valeurs E = 352,5 mV obtenue lorsque l'acide chlorhydrique est N/10, et E_R valeur de E′ dans les mêmes conditions.

L'intérêt de cette comparaison entre une pile contenant une électrode à hydrogène et une pile analogue contenant une électrode de verre réside dans la possibilité d'obtention de certaines constantes, en particulier des potentiels standard E^0_{Ag} de l'électrode AgCl-Ag, dans différents milieux hydroéthanoliques.

La pile (II) conduira, pour chaque milieu eau-éthanol envisagé (X est le pourcentage en poids d'éthanol), à une série de f. é. m. E′ et par suite E, qui dépendront de la molalité de HCl,

$$E = E^0_{Ag} - k \log a_{Cl^-} - E^0_H - k \log a_{H^+},$$

d'où

$$E = E^0_{Ag} - 2k \log m - 2k \log \gamma,$$
$$E + 2k \log m = E^0_{Ag} - 2k \log \gamma.$$

La valeur du coefficient d'activité γ est tirée de la loi de Debye et Hückel. On est ainsi conduit à l'expression

$$E + 2k \log m - 2kS\sqrt{c} = E^0_{Ag} - 2kB'm.$$

Pour atteindre E^0_{Ag}, on emploie une méthode d'extrapolation utilisant cette série de mesures. Cette méthode n'est autre que celle indiquée par Hitchcock ([2]).

On a pu ainsi déterminer un certain nombre de valeurs du potentiel normal (25°C) de l'électrode AgCl-Ag dans différents milieux à partir de données expérimentales obtenues grâce à l'électrode de verre.

X.	E^0_{Ag} mesurés (V).	E^0_{Ag} (résultats antérieurs).
0	0,222	0,22246 (3)
10	0,215	0,21449 (4)
20	-	0,20743 (4)
30	-	0,20033 (5)
40	-	0,19454 (5)
50	0,187	0,18588 (5)
60	0,175	-
71,9	0,148	0,1554 (6)
80	0,129	-
88,5	-	0,1053 (6)
94,3	0,066	-
98	-	0,0215 (6)
100	-	{ −0,0760 (6) / −0,0814 (7) }

La comparaison entre nos résultats expérimentaux et les valeurs relevées dans la littérature permet de dire que la méthode proposée utilisant l'électrode de verre donne des valeurs en bon accord avec les valeurs trouvées à l'électrode à hydrogène.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) J.-C. Pariaud, J.-P. Morel et P. Seguela, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 885.
(2) Hitchcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2076.
(3) H. S. Harned et R. W. Ehlers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1350.
(4) H. S. Harned et Calmon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1491.
(5) H. S. Harned et D. S. Allen, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 191.
(6) Butler et Robertson, *Proc. Roy. Soc.*, 125, A, 1929, p. 694.
(7) H. Taniguchi et G. J. Janz, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 688.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Émission électronique secondaire de cibles métalliques bombardées par des ions d'énergie moyenne* (10-110 keV). Note (*) de Mme **Nicole Colombie** et M. **Phan Van Chuong**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Description du montage expérimental utilisé. Résultats concernant le coefficient d'émission secondaire d'électrons de cibles de cuivre, de nickel, de cobalt et d'argent bombardées par des ions d'argon dont l'énergie varie de 10 à 100 keV.

Introduction. — L'émission électronique secondaire par une cible métallique sous l'impact d'ions a été particulièrement étudiée pour des ions incidents d'énergie faible inférieure à quelques milliers d'électrons-volts ([1]), ([2]), ([3]). La théorie de ce phénomène a été développée en particulier par Hagstrum ([4]). Quelques résultats expérimentaux ont été donnés pour des ions incidents de grande énergie ([5]), ([6]), produits pour des besoins de physique nucléaire. En échange, très peu de recherches concernent le cas d'ions de moyenne énergie comprise entre 10 et 150 keV ([7]), ([8]), ([9]).

Depuis quelques années, l'émission secondaire sous l'impact d'ions est utilisée par quelques auteurs en microscopie électronique à émission. Cependant, les mesures du coefficient d'émission secondaire restent peu nombreuses. Les premiers résultats semblent montrer que la théorie établie pour des énergies plus faibles doit être abandonnée ([10]).

Pour aborder cette étude, il est d'abord nécessaire de dresser d'une manière plus complète les données expérimentales concernant le coefficient d'émission secondaire d'une cible sous l'impact d'ions. Ce sont les premiers résultats de ce travail que nous présentons ici.

Montage expérimental. — Pour faire des mesures de coefficient d'émission secondaire, nous avons utilisé une source d'ions haute fréquence et un système accélérateur classique décrits par l'un de nous ([11]). Dans ces premières expériences, les ions frappant la cible sont des ions d'argon. Ce type de source donnant un pourcentage élevé d'ions A^+, il ne nous a pas paru nécessaire de placer un séparateur d'ions entre la source et la cible. La mise en place d'un tel dispositif pourra se révéler nécessaire dans une étape ultérieure.

La détermination du courant d'électrons secondaires I_e exige certaines précautions qui nous ont amenés à réaliser le montage expérimental représenté schématiquement dans la figure 1. Le diaphragme e_1 ($\varnothing = 2$ mm), porté à la masse comme la cible, définit le faisceau d'ions incidents. Les électrodes e_2 et e_3 (cette dernière étant un cylindre entourant la cible) sont polarisées respectivement à — 300 et + 200 V par rapport à la cible. Elles sont percées d'une ouverture plus grande que le diaphragme e_1 afin de ne pas être touchées par le faisceau. Quelques surfaces équipo-

tentielles relevées à la cuve rhéographique sont reportées sur la figure 1. Si l'on tient compte du fait que l'énergie initiale d'électrons ou d'ions secondaires est inférieure à quelques dizaines d'électrons-volts, ces équipotentielles montrent que :

1° les électrons secondaires formés par l'impact du faisceau d'ions sur les bords du diaphragme e_1 ne peuvent pas atteindre le collecteur e_3;

2° les électrons secondaires formés par l'impact des ions sur la cible sont tous recueillis par le cylindre e_3;

3° les ions positifs secondaires provenant de la cible ne peuvent pas atteindre le collecteur e_3 (barrage de l'équipotentielle + 120 V).

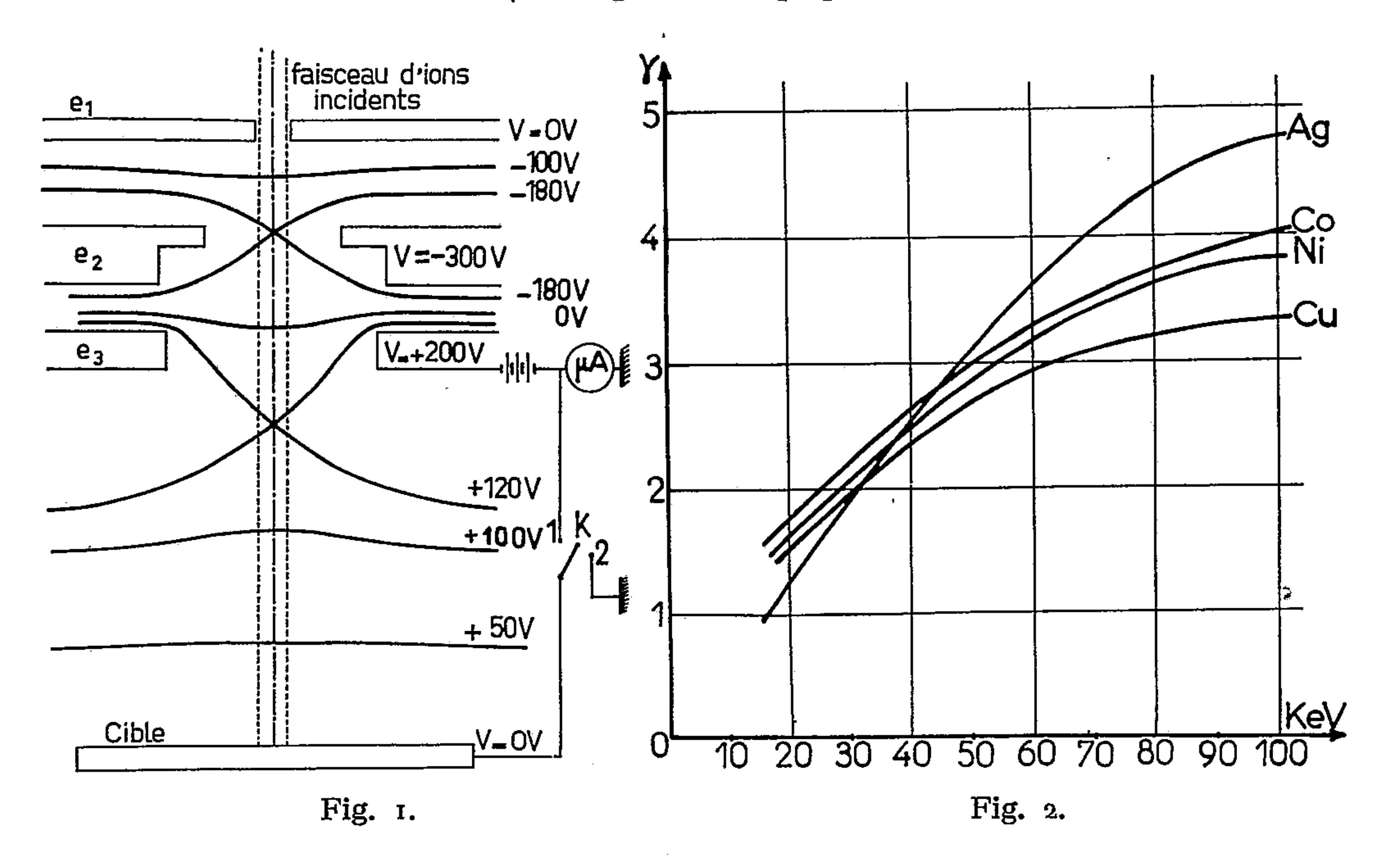


Fig. 1. Fig. 2.

Dans ces conditions, la mesure du courant d'électrons secondaires I_e s'effectue directement sur le microampèremètre lorsque l'interrupteur K est sur la position 2. La mesure du courant d'ions incidents I_0 est donnée également par simple lecture de l'appareil de mesure, l'interrupteur K étant sur la position 1. Divers contrôles ont montré la validité de cette étude.

Nous espérons ainsi obtenir des mesures correctes du coefficient d'émission secondaire $\gamma = I_e/I_0$.

Il est bien connu que γ dépend de l'état de surface de la cible. Nous avons cherché à travailler avec une cible propre; la pression dans l'enceinte reste toujours de l'ordre de 10^{-6} mm Hg. Les cibles utilisées sont des métaux purs et polycristallins. L'intensité ionique utilisée est voisine de 50 μA, sur une surface de 2 mm de rayon.

Résultats expérimentaux. — A titre d'exemple, les résultats concernant la variation de γ en fonction de l'énergie des ions incidents d'argon frappant

les cibles de cuivre, de nickel, de cobalt et d'argent sont représentés sur la figure 2.

Nous remarquons que dans le domaine d'énergie examiné, γ est toujours une fonction croissante de l'énergie des ions. La variation est plus ou moins rapide selon le métal. Toutefois vers les énergies les plus hautes, les pentes de ces courbes s'adoucissent progressivement. Des mesures ultérieures pour des énergies plus élevées et d'autres types d'ions permettront de vérifier si γ passe par un maximum, ce qui paraît probable et doit pouvoir s'interpréter par la théorie.

Les résultats obtenus entre 10 et 30 keV sont comparables à ceux de Cousinié [9] en ce qui concerne le cuivre, le cobalt et le nickel.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) OLIPHANT, *Proc. Roy. Soc. London*, 27, 1930, p. 373.
(2) COBAS et LAMB, *Phys. Rev.*, 65, 1944, p. 327.
(3) HAGSTRUM, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 244; 91, 1953, p. 543.
(4) HAGSTRUM, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 325 et 336.
(5) HILL, BUECHNER, CLARK et FISH, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 463.
(6) LEROY et PRÉLEC, *Rapport C.E.A.*, n° 1445, 1960.
(7) G. COUCHET, *Thèse*, Paris, 1953, n° 3464.
(8) G. SLODZIAN, *Diplôme d'Études supérieure*, Toulouse, 1956.
(9) P. COUSINIÉ, *Diplôme d'Études supérieure*, Toulouse, 1959.
(10) R. SIMON, *Thèse*, Toulouse, 1959.
(11) N. COLOMBIÉ, *Comptes rendus*, 252, 1960, p. 2108.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation de quelques esters phosphoriques cycliques neutres.* Note (*) de Mlle **Marie-Thérèse Boisdon**, MM. **Aurelio Munoz** et **Jean-Pierre Vives**, présentée par M. Georges Champetier.

En opérant en émulsion dans le benzène, il a été possible d'orienter les réactions de condensations du dichlorure d'éthylphosphoryle avec le glycol et le propanediol, vers la formation d'esters cycliques.

La polycondensation en masse des dichlorures d'alcoylphosphoryle (I) avec les diols (II) permet d'obtenir des polyélectrolytes linéaires dont l'acidité est due à une réaction de clivage, par l'acide chlorhydrique formé, de la liaison ester P-O-R [1]

$$n\ (Cl)_2P(\leftarrow O)OR + n\,HOR'OH \rightarrow \left[-O-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}(OR)-OR'-\right]_n + n\,HCl$$

$$\rightarrow \left[-O-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}(O(R\text{ ou }H))-OR'-\right]_n + n'\,HCl$$

$$n' \simeq \frac{n}{2}.$$

Cette réaction peut s'accompagner de la formation en petite quantité d'esters cycliques (III)

$$(O\leftarrow)(RO)PCl_2 + (HO)_2R' \rightarrow (O\leftarrow)(RO)P(O)_2R' \quad \text{(III)}$$

Nous avons cherché à modifier les conditions expérimentales pour obtenir ces derniers (III) avec un bon rendement.

Action du dichlorure d'éthylphosphoryle (I) $R = C_2H_5$ *sur le glycol* ($R' = CH_2CH_2$) *et le propanediol*-1.3 ($R' = CH_2CH_2CH_2$). — 1° *Réaction sans solvant en présence de triéthylamine.* — 19 g de propanediol-1.3 (1/4 mole) sont dissous dans 50,75 g de triéthylamine (1/2 mole). La solution est refroidie vers —40°. L'addition de dichlorure d'éthylphosphoryle (40,75 g, soit 1/4 mole) fait remonter la température jusqu'à 25-30°. Le chlorhydrate de triéthylamine précipite immédiatement et le milieu réactionnel se prend en masse. Après filtration, nous obtenons un liquide huileux.

2° *Réaction en émulsion dans le benzène en présence de triéthylamine.* — Le diol (19 g de propanediol-1.3 ou 15,5 g d'éthylèneglycol, soit 1/4 mole) est dispersé par agitation magnétique dans une solution benzénique contenant 50,75 g de triéthylamine (1/2 mole). Le chlorure d'éthylphosphoryle est ajouté en refroidissant suffisamment le mélange pour le maintenir à la température ambiante. La précipitation du chlorhydrate est immédiate et abondante. La réaction est poursuivie pendant une nuit à la température ordinaire. Après filtration et évaporation du benzène nous obtenons une solution visqueuse. Dans le cas du glycol, il est nécessaire de séparer par décantation, avant de passer à l'isolement de l'ester cyclique, une huile insoluble dans le benzène.

3° *Réaction en émulsion dans le benzène en absence de triéthylamine.* — Le mode opératoire est identique au précédent et la réaction est faite également sur 1/4 mole de chacun des réactifs. Cette condensation est lente et il est nécessaire de la poursuivre pendant plusieurs jours. Le benzène évaporé, il reste une huile visqueuse.

Dans les trois cas, la distillation sous pression réduite de ces liquides huileux nous permet d'isoler les esters cycliques qui répondent aux caractéristiques suivantes :

	Éthylphosphate de propylène		Éthylphosphate d'éthylène	
	trouvé.	calculé.	trouvé.	calculé.
P (%)	18,59	18,65	20,3	20,37
C (%)	35,78	35,93	30,86	31,5
H (%)	7,01	6,63	6,36	5,94

Les résidus de distillation sont constitués par des résines très visqueuses, transparentes et colorées qui sont toutes acides. Les rapports P/OH qui ont pu être calculés pour chaque résine, d'après les valeurs des acidités mesurées, sont compris entre 1 et 2; leur taux de phosphore varie entre 19 et 20,5 %.

L'analyse chromatographique bidimensionnelle sur papier (premier solvant : alcool ammoniacal; deuxième solvant : butanol acétique) révèle trois taches attribuables à trois composés phosphorés acides :

— un monoacide;

— un diacide ayant un R_f identique à celui du phosphate monoéthylique;

— un polyacide qui ne peut guère être qu'un phosphate condensé : soit un polypyrophosphate,

$$\left[\begin{array}{c} \mathrm{O} \quad\;\; \mathrm{O} \\ \uparrow \quad\;\;\; \uparrow \\ -\mathrm{P}-\mathrm{O}-\mathrm{P}-\mathrm{O}- \\ | \quad\;\;\;\; | \\ \mathrm{OR} \quad \mathrm{OR} \end{array}\right]_n$$

soit un polyphosphate du type

$$\left[\begin{matrix}-O-P-OR'- \\ \swarrow\ \searrow \\ O\quad OR\end{matrix}\right]_n$$

La formation d'un polypyrophosphate paraît *a priori* peu vraisemblable. Le polyacide obtenu résiste trop bien à l'hydrolyse pour lui être assimilable.

Les rendements obtenus en esters cycliques sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

	En émulsion sans base.	En émulsion avec base.	En masse avec base.
Éthylèneglycol...........	-	60% de cyclique	-
Propanediol-1.3..........	75% de cyclique	80%	25%

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

Les réactions en émulsion dans le benzène sont nettement favorables à la formation de dérivés cycliques.

Pour les mêmes conditions expérimentales, le glycol a une facilité plus grande que le propanediol-1.3 à se polycondenser avec le dichlorure d'éthylphosphoryle.

La triéthylamine n'a pas amélioré sensiblement le rendement en dérivés cycliques dans le cas de la réaction en émulsion.

D'autre part, cette base n'a pas empêché totalement le clivage de la liaison -P-OR, les résines obtenues ayant une acidité comparable à celle des polyélectrolytes préparés par polycondensation en masse [1]. Si elle fixe l'acide chlorhydrique formé, il est possible qu'elle contribue à l'apparition de cette acidité en attaquant les liaisons P-OC_2H_5 suivant le processus de quaternisation mis en évidence par Todd et ses collaborateurs [2],

$$-O-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{\underset{\underset{OR}{|}}{P}}-O-R' + R_3N \rightarrow -O-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{\underset{\underset{O^{\ominus}\overset{\oplus}{N}H_4}{|}}{P}}-OR' \xrightarrow{HCl} -O-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{\underset{\underset{OH}{|}}{P}}-OR' + (R_4N)Cl$$

L'analyse du précipité recueilli accuse un déficit en chlore par rapport au chlorhydrate de triéthylamine (24,5 % en moyenne pour 25,81 %). Cela pourrait être dû à la présence dans ce précipité de chlorure de tétraéthylammonium.

(*) Séance du 16 août 1961.

[1] J.-P. Vives, J. Nacech et J. Petit, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 922.

[2] J. Baddiley, V. M. Clark, J. J. Michalski et A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 815-821.

(*Laboratoire de Chimie-Agrégation, Faculté des Sciences de Toulouse, Laboratoire de Chimie macromoléculaire, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action des alcools et phénols sur les esters phosphoniques.* Note (*) de MM. **Yves Runavot, Pierre Schneebeli, Denis Charrier** et Mme **Renée Ramain**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des alcools et des phénols sur les esters phosphoniques conduit à deux réactions concurrentes : La réaction d'échange (transestérification) et l'éthérification donnant des acides phosphoniques et des éthers. Cette dernière est prépondérante pour les alcools et les phosphonates aliphatiques. Elle limite la préparation de polymères dans le cas où l'on a affaire à des glycols.

La synthèse des esters phosphoniques est habituellement réalisée par action des alcools ou phénols sur les chlorures d'acides. Coover et Mc Call ([1]) proposent une préparation d'esters phosphoniques par action des esters phényliques sur des diphénols. Cette réaction d'échange (transestérification), facile pour les phosphites ([2]), ([3]) est difficile et lente pour les phosphates ([4]), ([5]).

La présente Note a pour objet de préciser cette réaction dans le cas des esters phosphoniques aliphatiques et aromatiques en gardant cependant en vue la synthèse de polyesters.

La réaction de transestérification des esters phosphoniques n'est pas aisée. Elle nécessite la présence d'un catalyseur et une température élevée. Elle a été effectuée dans un thermostat à 200°, en présence de chlorure de magnésium anhydre (1/100e de mole par mole) en partant de proportions stœchiométriques d'ester et d'alcool.

Le butane phosphonate de phényle comme le benzène phosphonate de phényle donne avec l'hydroquinone la réaction d'échange, décrite par Coover et Mc Call. On ne recueille que du phénol, le produit de la réaction est un polyphosphonate d'hydroquinone. Il n'a pas été constaté de réaction secondaire. En particulier, la spectrophotométrie infrarouge n'a pas relevé la présence d'acide phosphonique.

Par contre, les phosphonates diéthyliques en présence d'hydroquinone conduisent à d'autres produits : en plus de l'alcool libéré par la réaction d'échange on obtient du 1.4-diéthoxybenzène, de l'éther éthylique, de l'eau et des traces d'éthylène; dans le résidu on observe la présence d'acide phosphonique. Ces composés proviennent d'une réaction d'éthérification, comparable à celle que l'on observe pour les phosphates ([4]), ([6]) et, d'une réaction de dégradation thermique du phosphonate aliphatique.

L'éthérification devient la réaction principale si l'on remplace l'hydroquinone par un diol. Avec le butylèneglycol on recueille surtout du tétrahydrofuranne. Cependant une partie du glycol réagit par la réaction d'échange, cette dernière étant plus accentuée dans le cas des phosphonates de phényle. Les esters ainsi obtenus contiennent de fortes proportions d'acides.

Par analogie avec la réaction d'hydrolyse des phosphonates d'éthyle par l'acide chlorhydrique, libérant du chlorure d'éthyle, on peut proposer pour la réaction d'éthérification le schéma suivant :

$$R'-O-\overset{\overset{\cdots H-O-R}{\overset{\|}{O}}}{\underset{R''}{P}}-O-R' \longrightarrow R'-O-\overset{\overset{H-\overset{\ominus}{O}-R}{\overset{\|}{O}}}{\underset{R''}{P}}-O-\overset{\oplus}{R'}$$

$$\longrightarrow R'-O-\overset{\overset{H}{O}}{\underset{R''}{P}}=O \quad + \quad R-O-R'$$

Dans le cas du butanediol-1.4, c'est un réarrangement de l'anion qui pourrait conduire au tétrahydrofuranne et à un ion hydroxyle responsable de la formation d'alcool éthylique.

Le schéma indique que l'éthérification n'est pas une réaction catalytique, l'ester phosphonique, indispensable à la réaction, n'étant pas régénéré par estérification directe de l'acide. Ceci est confirmé expérimentalement : en présence de faibles quantités d'acide ou d'ester phosphonique, on n'obtient pas de tétrahydrofuranne.

Dans toutes ces réactions (transestérification et éthérification) les benzènephosphonates réagissent plus rapidement que les butanephosphonates.

Pour la synthèse de polymères, seule la transestérification est intéressante. L'éthérification conduit à des éthers de bas poids moléculaire et doit être considérée ici comme une réaction parasite à éviter. Elle est pratiquement nulle pour les réactions d'échanges entre phénols; elle est prépondérante pour des échanges d'alcools.

Afin d'éviter la réaction d'éthérification, deux autres transestérifications ont été réalisées par action de l'acétate d'hydroquinone sur l'acide phosphonique ou le phosphonate d'éthyle. L'étude de ces deux réactions est en cours.

Remarque. — Les différents produits de réaction ont été caractérisés par leur point de fusion ou d'ébullition, leur indice de réfraction et par leur spectre infrarouge qui a été comparé à celui de substances témoins.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) H. Coover et M. Mc Call, Brevet U.S. 2.682.522, 29 juin 1954.

(2) F. Hoffman, R. Ess et R. Usinger, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 1956, p. 5817.

(3) G. Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 1951, p. 4989.

(4) A. Toy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 499.

(5) J. Sheehan et W. Frank, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1312.

(6) C. Noller et J. Dutton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 424.

(Direction des Matériaux, O.N.E.R.A., Chatillon-sous-Bagneux, Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la mise en évidence de la nature des liaisons dans les séléniures d'uranium* U_2Se_3, U_3Se_4 *et* USe. Note de M. **Parviz Khodadad**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans une récente Note [1] nous avons exposé les réactions entre un premier groupe de séléniures d'uranium, savoir USe_3 et USe_2, avec le nitrate d'argent. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la nature ionique des liaisons uranium-sélénium dans lesdits séléniures.

Nous étudions dans la présente Note le comportement du deuxième groupe des composés du système uranium-sélénium, comprenant les séléniures U_2Se_3 [2], U_3Se_4 [3] et USe [4]. Une étude ultérieure portera sur le séléniure U_3Se_5 [5] qui occupe une place particulière parmi ces composés.

La présente étude comprend deux séries d'expériences : les unes sont effectuées en l'absence les autres en présence d'air. Le réactif employé est, dans les deux cas, le bichlorure de mercure.

1. Réactions faites en l'absence d'air. — Les détails de la technique utilisée ont été exposés précédemment [1].

Expérience I : *Réaction avec* U_2Se_3. — Dès le contact de l'eau avec le réactif, la partie liquide se colore en vert. Aucun dégagement gazeux ne se produit même après un contact prolongé. Cette réaction est rapide et au bout de quelques minutes on peut séparer les produits formés. On obtient :

— un liquide, de pH voisin de 2, renfermant tout l'uranium et l'excès des ions mercuriques. On élimine ces derniers sous forme de sulfure et l'on transforme ensuite l'uranium en oxyde U_3O_8 par les procédés habituels;

— une partie solide qui est constituée par un mélange de monochlorure de mercure et de sélénium amorphe; l'absence de combinaison entre le sélénium et le mercure est à remarquer.

Les résultats expérimentaux conduisent aux schémas suivants :

$$\begin{aligned}
U_2Se_3 &= 2U^{\cdot} + 3Se^{\cdot},\\
3Se^{\cdot} &= 3Se,\\
2U^{\cdot} &= 2U^{3+} + 6e,\\
(1)\qquad 2U^{3+} &\rightleftharpoons nU^{4+} + (2-n)U^{3+} + ne, \ldots\\
(6+n)HgCl_2 + (6+n)e &= \left(\frac{6+n}{2}\right)Hg_2Cl_2\downarrow + (6+n)Cl^-,\\
(2-n)U^{3+} + 3(2-n)Cl^- &\rightleftharpoons (2-n)UCl_3,\\
nU^{4+} + 4nCl^- &\rightleftharpoons nUCl_4.
\end{aligned}$$

Avant de donner l'équation globale trouvée expérimentalement, nous croyons nécessaire d'insister sur le sens qu'il convient de donner à la réaction d'équilibre (1) et la présence des ions U^{3+} au sein de l'eau à la fin de la réaction. De nombreux auteurs ont remarqué que lorsqu'on réduit les solutions de sels d'uranyle, à l'aide des amalgames par exemple, l'interprétation quantitative des faits exigeait la présence simultanée d'ions U^{4+}

et d'ions moins chargés qu'on suppose être des ions U^{3+}. Ces derniers ne peuvent d'ailleurs passer entièrement à l'état d'ions U^{4+} que par le contact de l'air avec la solution considérée.

Warf (6) et Rodden (7), de leur côté, ont constaté que dans l'attaque de l'uranium métallique par l'acide chlorhydrique 6 N, le gain de degré d'oxydation du métal se situe entre 3,2 et 3,4 Warf. (6) propose la même interprétation du phénomène tout en faisant remarquer qu'on ne peut mettre en évidence aucun ion U^{3+} dans une telle solution.

Pour notre part nous avons observé le même phénomène. En effet les mesures nous donnent la valeur 3,3 pour le rapport entre le nombre d'atomes d'uranium mis en jeu et celui des ions Hg^{2+} réduits en Hg^{+}. Cette valeur constitue le gain de degré d'oxydation de l'uranium au cours de son passage en solution. De cette façon, l'équation globale de la réaction peut s'écrire :

$$U_2Se_3 + 6,6\,HgCl_2 = 3\,Se \downarrow + 3,3\,Hg_2Cl_2 \downarrow + 1,4\,UCl_3 + 0,6\,UCl_4.$$

Les ions uranium subissent ensuite l'hydrolyse selon les réactions bien connues et confèrent de ce fait une certaine acidité à la solution; c'est ce que nous avons noté plus haut.

Expériences II *et* III *: Réaction avec* U_3Se_4 *et* USe. — Le même processus fait passer l'uranium en solution et le gain de degré d'oxydation reste toujours voisin de 3,3 par atome d'uranium.

2. Réactions faites en présence d'air. — *Expérience* IV *: Réaction avec* U_2Se_3. — Le contact avec le réactif donne naissance aux mêmes produits solides mais, le liquide, vert au début de la réaction, devient jaune au terme de celle-ci. Le processus réactionnel correspond aux schémas ci-dessous :

$$\begin{aligned}
U_2Se_3 &= 2\,U^{\cdot} + 3\,Se^{\cdot},\\
3\,Se^{\cdot} &= 3\,Se,\\
2\,U^{\cdot} &= 2\,U^{4+} + 8e,\\
2\,U^{4+} &= 2\,U^{6+} + 4e,\\
12\,HgCl_2 &= 12\,Hg^{2+} + 24\,Cl^-,\\
12\,Hg^{2+} + 12e &= 12\,Hg^{+},\\
12\,Hg^{+} + 12\,Cl^- &= 6\,Hg_2Cl_2,\\
2\,U^{6+} + 4\,H_2O &= 2(UO_2)^{2+} + 8\,H^{+},\\
2(UO_2)^{2+} + 4\,Cl^- &\rightleftharpoons 2(UO_2)Cl_2,\\
8\,Cl^- + 8\,H^{+} &\rightleftharpoons 8\,HCl.
\end{aligned}$$

La réaction globale s'écrit :

$$U_2Se_3 + 12\,HgCl_2 + 8\,H_2O = 3\,Se \downarrow + 6\,Hg_2Cl_2 \downarrow + 2(UO_2)Cl_2 + 8\,HCl.$$

Le rapport U/Hg^{+} fournit un gain de degré d'oxydation égal à 6 par atome d'uranium. Il convient de remarquer deux points importants au sujet de cette réaction :

— la présence de l'air rompt l'équilibre (1) dont il fut question plus haut;

— l'oxygène de l'air n'intervient point dans le bilan électronique de la réaction d'oxydoréduction.

Expériences V *et* VI. — La même réaction est faite avec les séléniures U_3Se_4 et USe. La rapport U/Hg^+ reste dans tous les cas égal à 6.

DISCUSSION DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS. — Le réactif utilisé dans ces recherches attaque sélectivement l'uranium et laisse le sélénium intact.

En considérant le nombre d'électrons mis en jeu par atome d'uranium dans chaque groupe de réactions et le degré d'oxydation final de ce métal on est conduit à attribuer à celui-ci le degré d'oxydation zéro au moment où il entre en réaction avec les ions Hg^{2+}. Le même degré d'oxydation s'impose, par voie de conséquence, pour le sélénium. La dissociation de ces composés est donc homolytique.

D'autre part, une dureté plus grande et une plus grande difficulté d'hydrolyse de ces séléniures comparativement à ceux du premier groupe sont à remarquer ([8]).

L'ensemble de ces faits permet de conclure à la nature covalentielle des liaisons U—Se dans ce groupe de séléniures. Il est certain que l'étude des caractères électriques de ces composés est pleine d'intérêts.

([1]) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1029.
([2]) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 694.
([3]) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3998.
([4]) Travaux non publiés.
([5]) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1205.
([6]) J. C. WARF, *U. S. Atomic Energie Commission*, TID 5290, Book 1, 1958, p. 32.
([7]) RODDEN, *Natl. nucl. eng. series*, VIII, 1, 1950.
([8]) P. KHODADAD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 133.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux vanadates mixtes du type spinelle.* Note de MM. **Jean-Claude Bernier**, **Paul Poix** et **André Michel**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des études ont été consacrées à des phases spinelle du type V_2O_3MO — où le vanadium a le nombre d'oxydation 3 (1) — et du type VO_2, 2 MO où le vanadium est à l'état 4^+ (2), mais jusqu'ici aucune mention n'a été faite de spinelle du type 5-2-1 comportant du vanadium à l'état 5^+.

Comme rien n'excluait *a priori*, l'existence de tels composés, nous avons tenté la synthèse de deux orthovanadates VO_4LiCo et VO_4LiNi.

Ces composés existent réellement : ils ont été préparés par diffusion dans l'état solide de métavanadate de lithium VO_3Li avec de l'oxyde de nickel ou de l'oxyde de cobalt. Après plusieurs recuits à une température de 450°, recuits entrecoupés de broyages, les échantillons subissent un refroidissement lent pour les amener dans l'état le plus stable. La température de 450° ne doit pas être dépassée car une surchauffe conduit à la décomposition des vanadates mixtes formés.

L'étude aux rayons X montre que les deux phases VO_4LiCo et VO_4LiNi appartiennent au type spinelle. Le paramètre a été calculé d'après les enregistrements obtenus directement au diffractomètre (anticathode de cobalt). Voici les valeurs trouvées :

VO_4LiCo : $a = 8,276\,\text{Å} \pm 0,001$;
VO_4LiNi : $a = 8,215\,\text{Å} \pm 0,001$.

Les densités calculées sur la base de huit groupes par maille se sont révélées en excellent accord avec les déterminations expérimentales :

	d calc.	*d* exp.
VO_4LiCo	4,238	4,24 ± 0,01
VO_4LiNi	4,328	4,31 ± 0,01

Ces résultats montrent l'existence de spinelles du type 5-2-1 contenant des ions vanadium pentavalents. Une mesure précise des intensités de raies du spectre de rayons X (3) et l'examen des propriétés paramagnétiques nous permettront de déterminer des positions des différents atomes dans la maille spinelle.

(1) M. Lensen, *Ann. Chim.*, [13], 4, 1959, p. 891.
(2) W. Rudorff et B. Reuter, *Z. anorg. allgem. Chim.*, B 253, 1947, p. 194.
(3) F. Bertaut, *Comptes rendus*, 210, 1950, p. 231.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un hémi-hydrate du carbonate de potassium.* Note de MM. **Antoine-Pierre Rollet**, **Roger Cohen-Adad** et Mme **Luce Carbonnel**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le système binaire H_2O-K_2CO_3 a été étudié sous pression au-dessus du point d'ébullition normal de la solution saturée. Deux transitions apparaissent à 147 et 153°, et mettent en évidence un nouvel hydrate, qui se dépose entre ces deux températures. Ce composé répond à la formule $K_2CO_3.0,5\,H_2O$.

Dans une Note précédente [1] le système H_2O-K_2CO_3 a été décrit, et nous avons signalé l'existence de transitions situées au-dessus du point d'ébullition normal de la solution saturée (135°,2). Nous avons entrepris l'étude de cette région du diagramme d'équilibre; celle-ci n'est accessible qu'aux pressions supérieures à la pression atmosphérique. Nous avons utilisé l'analyse thermique en tubes scellés et les mesures de solubilité sous pression.

Les mélanges mis en œuvre en analyse thermique se répartissent dans l'intervalle des compositions pondérales 70-100 % de carbonate de potassium. Ils ont été préparés, entre 70 et 83 %, à l'aide de fins cristaux plus ou moins humides de l'hydrate $K_2CO_3.1,5\,H_2O$. De 80 à 100 % nous nous sommes adressés à un carbonate anhydre partiellement rehydraté par exposition en mince couche à l'air humide.

Ces mélanges mis en tubes scellés ont été soumis, par la méthode de l'échauffement, à l'analyse thermique directe.

Deux transitions se sont manifestées à des températures très voisines : 147 et 153°. Dans l'intervalle de composition de 84-93 % les deux paliers se distinguent très nettement l'un de l'autre et peuvent être mesurés séparément. Au-delà de 93 % le palier supérieur est seul observé. Entre 72 et 84 % le palier 147° est prédominant; celui de 153° est difficilement séparable du précédent car une zone intermédiaire mal délimitée fait passer d'un palier à l'autre.

Pour grouper l'ensemble des résultats un graphique a été construit donnant la durée totale des phénomènes thermiques. Ce graphique est représenté en bas de la figure 1. Il se décompose en trois segments de droite qui se coupent aux compositions pondérales 83,6 et 94 %. Quand les deux paliers peuvent être séparés sans ambiguïté leurs longueurs respectives, portées sur le même graphique, donnent deux constructions qui précisent la physionomie de chacun des paliers.

On voit ainsi apparaître un hydrate fractionnaire $K_2CO_3.0,5H_2O$ (93,9 %). Les deux transitions correspondent aux réactions suivantes :

$$147° : \quad K_2CO_3.1,5\,H_2O \rightleftharpoons \text{liq. } T_1 + K_2CO_3.0,5\,H_2O,$$
$$153° : \quad K_2CO_3.0,5\,H_2O \rightleftharpoons \text{liq. } T_2 + K_2CO_3.$$

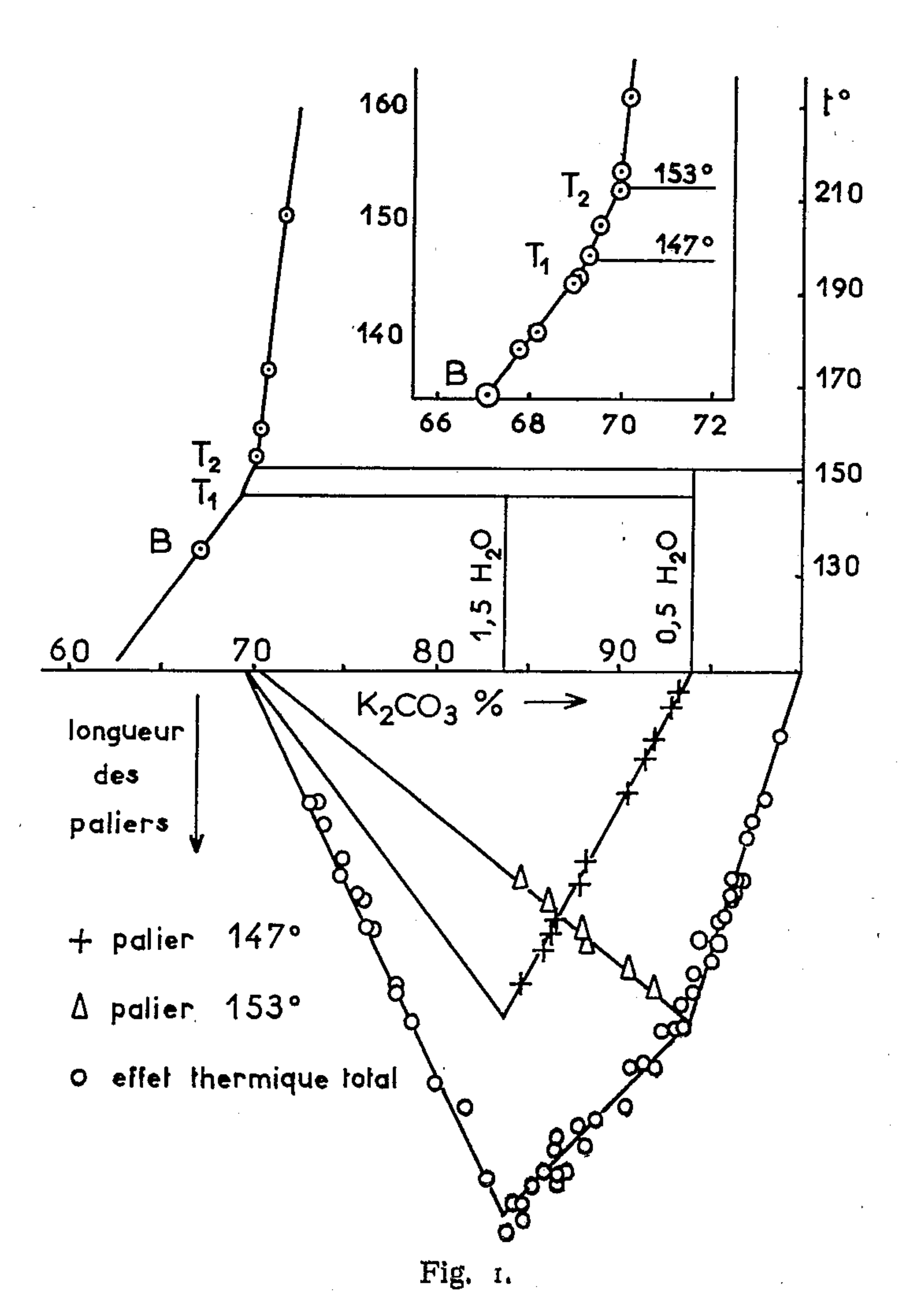

160
150
140
B
66
68
70
72
T_2
153°
T_1
147°
t°
210
190
170
150
130
T_2
T_1
B
60
70
80
90
1,5 H_2O
0,5 H_2O
K_2CO_3 %
longueur des paliers
+ palier 147°
Δ palier 153°
o effet thermique total

Fig. 1.

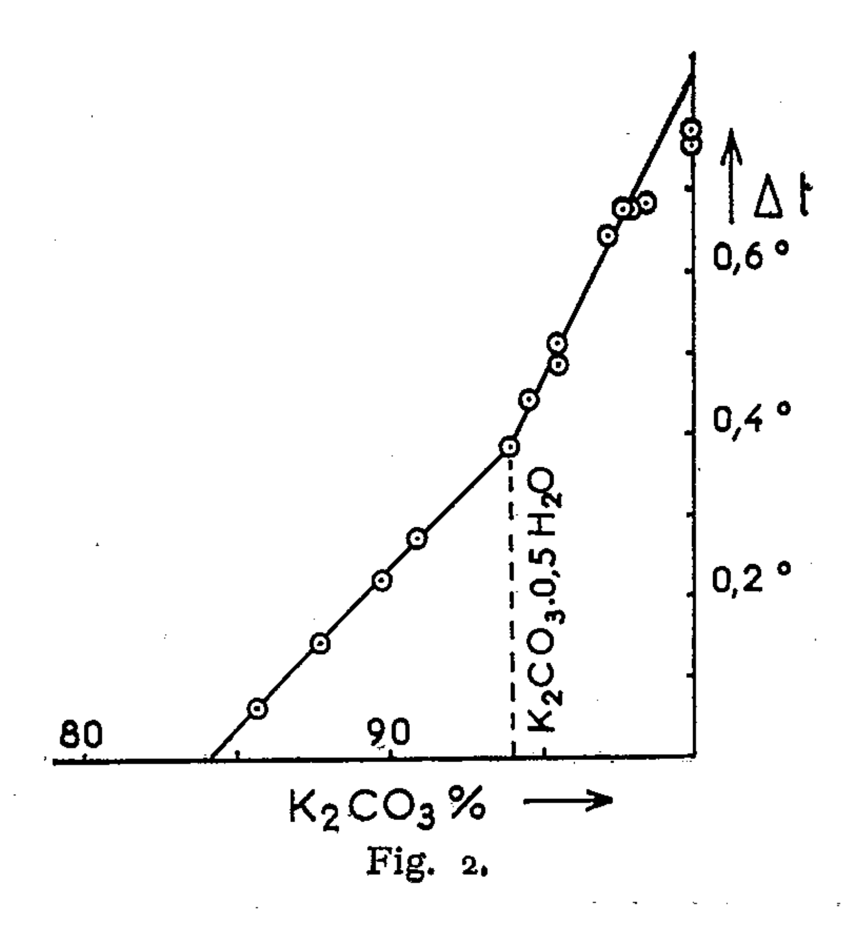

Δt
0,6°
0,4°
0,2°
80
90
$K_2CO_3.0,5H_2O$
K_2CO_3 %

Fig. 2.

On remarquera que l'analyse thermique par la méthode de l'échauffement à partir de produits bien cristallisés donne des réactions péritectiques complètes, alors qu'au refroidissement ces réactions sont presque toujours partielles, conduisant à des graphiques de Tammann déformés.

L'étude de la solubilité sous pression au-dessus du point d'ébullition (point B) a permis de préciser les coordonnées des deux points de transition. Les résultats de ces mesures sont portés sur la figure 1 (partie supérieure) avec, dans l'angle droit, un agrandissement de la région comprise entre les températures 140 et 160°. Les coordonnées des points de transition sont les suivantes :

T_1 : $147 \pm 1°$ et $69,35 \pm 0,15$ % ;
T_2 : $153 \pm 1°$ et $70,0 \pm 0,15$ %.

Pour vérifier l'existence de cet hémi-hydrate nous avons déterminé la chaleur de dissolution de différents échantillons de carbonate partiellement rehydratés au contact de l'air humide. La figure 2 indique l'élévation Δt de la température d'une masse d'eau constante mise brusquement au contact d'une masse constante d'échantillon. Une brisure sur le graphique apparaît à la composition 94 % qui correspond à celle de l'hémi-hydrate.

L'examen radiocristallographique n'a pas permis d'obtenir le diagramme de diffraction des rayons X de l'hémi-hydrate pur. Par contre, ce diagramme apparaît en superposition, soit avec celui de l'hydrate 1,5 H_2O, soit avec celui du carbonate anhydre.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 413.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveau cas de réduction par voie organomagnésienne en série organosilicique : obtention d'un monohydrogénomonochlorosilane.* Note (*) de MM. **Jacques Valade** et **Franck Métras**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont montré que le chlorure de cyclohexylmagnésium réagissait sur le tétrachlorure de silicium pour donner principalement le dicyclohexylmonochlorosilane, par une réaction procédant à la fois de la substitution classique des atomes d'halogène et de la réduction de l'un d'entre eux.

L'action des composés organomagnésiens mixtes sur les polyhalogénosilanes conduit en général à des mélanges d'organohalogénosilanes. Par exemple :

$$\text{(I)} \qquad SiCl_4 \xrightarrow{RM:X} R_nSiCl_{4-n}$$

Dans un petit nombre de cas on a mis en évidence cependant, une réaction anormale qui paraît provoquée par des phénomènes d'encombrement stérique. On n'observe pas la seule substitution normale des atomes d'halogène, mais aussi le remplacement de l'un d'eux par un atome d'hydrogène provenant du groupe R de la molécule de magnésien. Les études dans ce domaine ont porté exclusivement jusqu'ici sur le phényltrichlorosilane qui conduit à des monohydrogénosilanes substitués ne comportant plus d'atome d'halogène lié au silicium ([1]), ([2]). Par exemple :

$$\text{(II)} \qquad C_6H_5SiCl_3 \xrightarrow[2/\text{Hydrolyse}]{1/C_6H_{11}MgBr} C_6H_5Si(C_6H_{11})_2H + C_6H_{10}$$

L'hypothèse de la formation d'un magnésien comportant une liaison Si—Mg qui conduirait seulement après hydrolyse à l'hydrogénosilane a été infirmée ([2]).

Lors de la préparation en vue d'une étude ultérieure de composés du type R_2SiCl_2 où R représente un reste organique encombrant, nous avons été amenés à utiliser la réaction (I) rappelée ci-dessus. Nous donnons ici les résultats relatifs à $R = C_6H_{11}$.

L'action des bromure et chlorure de cyclohexylmagnésium sur le tétrachlorure de silicium n'a permis d'observer, en aucun cas, l'évolution normale pouvant conduire au dicyclohexyldichlorosilane. Avec le bromure de cyclohexylmagnésium, on note la formation de cyclohexyltrichlorosilane et de produits à haut point d'ébullition qu'il n'a pas été possible de fractionner. Dans le cas du chlorure de cyclohexylmagnésium, par contre, on obtient à côté du cyclohexyltrichlorosilane, le dicyclohexylmonochlorosilane $(C_6H_{11})_2SiHCl$ suivant :

$$\text{(III)} \qquad SiCl_4 \xrightarrow{C_6H_{11}MgCl} C_6H_{11}SiCl_3 + (C_6H_{11})_2SiHCl + C_6H_{10}$$

Notre étude a permis de mettre en évidence un certain nombre des facteurs qui influent sur cette réaction de réduction :

Proportions relatives des réactifs en présence. — Dans les études précédentes, la réduction de Si—Cl en Si—H paraissait favorisée par un excès d'organomagnésien [2]. Dans notre cas, où nous ne pouvons hydrolyser, un excès de magnésien accroît la difficulté d'extraction sans améliorer pour autant le rendement de la réduction : les meilleures proportions en produit de réduction ont été obtenues pour un défaut d'organomagnésien en regard du nombre d'atomes de chlore réagissant dans la molécule de $SiCl_4$, c'est-à-dire trois au maximum. Nous donnons donc nos résultats par rapport aux trois atomes qui disparaissent. Ainsi, 2,5 mol. de $C_6H_{11}MgCl$ (pour trois atomes de chlore) conduisent à un rendement de 14 % alors que 2 mol. de $C_6H_{11}MgCl$ conduisent à un rendement variant de 17 à 24 %. L'ordre d'addition des réactifs est sans action sur le rendement.

Température de réaction. — Contrairement aux résultats obtenus précédemment [2], une forte élévation de température (150°) n'améliore pas le rendement de la réduction, la décomposition thermique du dicyclohexylmonochlorosilane intervenant alors. Le meilleur rendement fut obtenu pour une température n'excédant pas 100°.

Par ailleurs, l'étude de la stabilité thermique du chlorure de cyclohexylmagnésium nous a permis de montrer que la formation de cyclohexène par décomposition partielle du magnésien intervient dès 100°. Par conséquent, le cyclohexène obtenu au cours de la réaction (III), provient à la fois de la réduction proprement dite et de la décomposition du magnésien. Il n'est donc pas possible de préciser le mécanisme de la réduction sur la simple considération de la quantité de cyclohexène qui apparaît.

Les caractéristiques du dicyclohexylmonochlorosilane formé au cours de ces réactions de réduction sont les suivantes :

$É_2$ 100-105°, n_D^{20} 1,4942, d_4^{20} 1,0094, R. M. calculé pour $C_{12}H_{23}ClSi$ 67,58, trouvé 66,35, Si % calculé pour $C_{12}H_{23}ClSi$ 12,14, trouvé 12,18, Cl % calculé pour $C_{12}H_{23}ClSi$ 15,40, trouvé 15,05.

La structure de ce dérivé a été confirmée par l'étude de ses produits d'hydrolyse et d'ammonolyse.

L'hydrolyse conduit à un composé dont les constantes ($É_{1,75}$ 195-200°, n_D^{20} 1,5052, d_4^{20} 0,9728, R. M. calculé pour $C_{24}H_{46}OSi_2$ 124,26, trouvé 123,83, C % calculé pour $C_{24}H_{46}OSi_2$ 70,93, trouvé 70,85, H % calculé pour $C_{24}H_{46}OSi_2$ 11,33, trouvé 11,22, Si % calculé pour $C_{24}H_{46}OSi_2$ 13,79, trouvé 13,80) et le spectre infrarouge sont en accord avec ceux du tétracyclohexyldisilylmonoxane $[(C_6H_{11})_2SiH]_2O$ obtenu par traitement à l'eau d'un échantillon de dicyclohexylmonochlorosilane provenant de l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le trichlorosilane.

Le traitement à l'ammoniac sec permet d'isoler le tétracyclohexylsilazane $[(C_6H_{11})_2SiH]_2NH$ ($É_2$ 190-195°, n_D^{20} 1,5077, d_4^{20} 0,9709, R. M. calculé

pour $C_{24}H_{47}NSi_2$ 126,57, trouvé 124,27, C % calculé pour $C_{24}H_{47}NSi_2$ 71,11; trouvé 71,28, H % calculé pour $C_{24}H_{47}NSi_2$ 11,6, trouvé 11,45, Si % calculé pour $C_{24}H_{47}NSi_2$ 13,82, trouvé 13,85).

On observe dans le spectre infrarouge de tous ces composés une bande vers 2 090 cm^{-1} que l'on considère comme caractéristique de la liaison Si—H.

En conclusion, le dicyclohexylmonochlorosilane est, à notre connaissance, le premier composé du type R_2SiHCl préparé directement à partir de $SiCl_4$ par voie organomagnésienne, et en proportions intéressantes. La gêne stérique limitant la substitution des atomes d'halogène paraît être responsable de la réduction de l'un d'entre eux. Nos résultats excluent à nouveau l'hypothèse de formation d'un magnésien silicié puisque l'hydrogénosilane est obtenu en dehors de toute hydrolyse.

L'obtention d'autres composés du type R_2SiHCl par la même méthode et l'étude du mécanisme de la réaction sont en cours.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) N. W. Cusa et F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1040.

(2) M. C. Harvey, W. H. Nebergall et J. S. Peake, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2762.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen des acides nitroanthraniliques et de quelques dérivés N-acylés*. Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides nitroanthraniliques et leurs dérivés N-acylés ont, en général, les mêmes chromophores principaux que les nitranilines et les N-acylnitranilines correspondantes. L'absorption de ces acides est sensible à l'alcalinisation du milieu, mais insensible à son acidification, du moins dans les conditions étudiées.

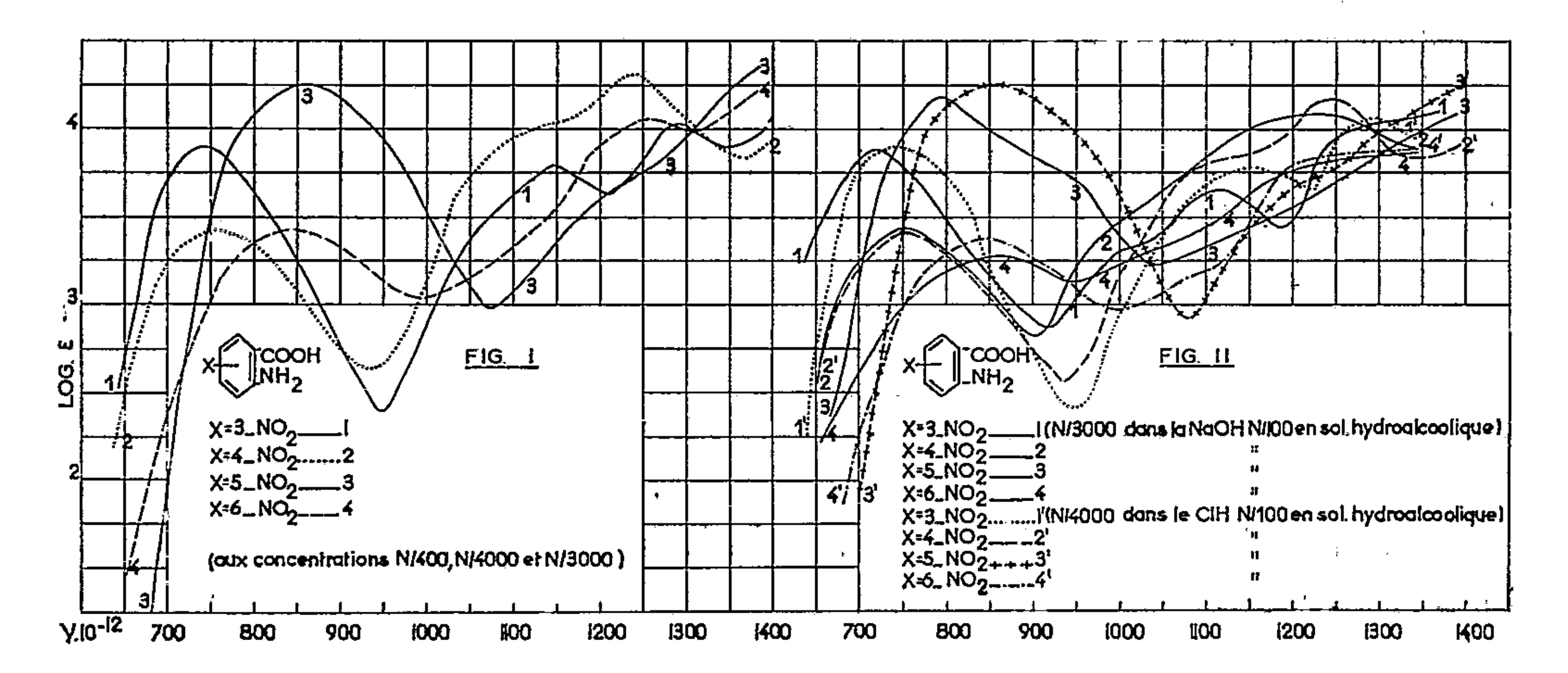
Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur l'acide anthranilique et ses dérivés C- et N-substitués [1], j'ai été conduit à étudier des composés du type (A)

(où X, Y = H, OH, NH_2 et leurs dérivés fonctionnels, alcoyle, aryle, SO_2Z et NO_2; Z = OH, NH_2, SH et leurs dérivés fonctionnels).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption [2] dans l'ultraviolet moyen des composés suivants (Y = NO_2; X = H, $CO.CH_3$, $CO.C_6H_5$; Z = OH) : *acide nitro*-3 *anthranilique* [F 203°, 204° [3]; petites aig. jaune canari dans l'éther + ligroïne], et ses dérivés : N-*acétylé* (F 196°, 208°; aig. soyeuses incolores dans le CH_3OH+H_2O) et N-*benzoylé* (F 213°, 227°; aig. jaune vert dans l'éther + ligroïne), *acide nitro*-4 *anthranilique* (F 263°, 269°; aig. fines jaune orangé dans l'éther + ligroïne) et ses dérivés : N-*acétylé* (F 223°, 227°; aig. incolores dans l'alcool) et N-benzoylé (F 252°, 268°; prismes presque incolores dans le CH_3OH), *acide nitro*-5 *anthranilique* (F 273°, 280°; aig. fines presque incolores dans l'éther + ligroïne) et ses dérivés : N-*acétylé* (F 225°; aig. incolores dans l'alcool) et N-*benzoylé* (F 235°, 250°; aig. fines jaune citron dans l'acide acétique), *acide nitro*-6 *anthranilique* (F 196°, 203°; petites aig. jaune vert dans l'éther + éther de pétrole) et ses dérivés : N-*acétylé* (F 215°, 230°; petites aig. incolores dans l'alcool) et N-*benzoylé* (F 221°, 235°; prismes presque incolores dans le CH_3OH).

Les acides nitroanthraniliques étudiés ont été préparés, entre autres méthodes, par oxydation (MnO_4K en solution aqueuse à 90-94°) des N-acétyl-nitrotoluidines correspondantes et, ensuite, par hydrolyse des dérivés acétylés obtenus. Leurs dérivés acétylés et benzoylés ont été synthétisés par traitement respectivement avec le $(CH_3CO)_2O$ (réaction exothermique) et avec le $C_6H_5CO.Cl$ (en solution xylénique à l'ébullition). Il se forme, souvent, dans ces conditions, à côté des dérivés N-acylés des acides nitroanthraniliques, des dérivés N-acylés des acides « anhydro »

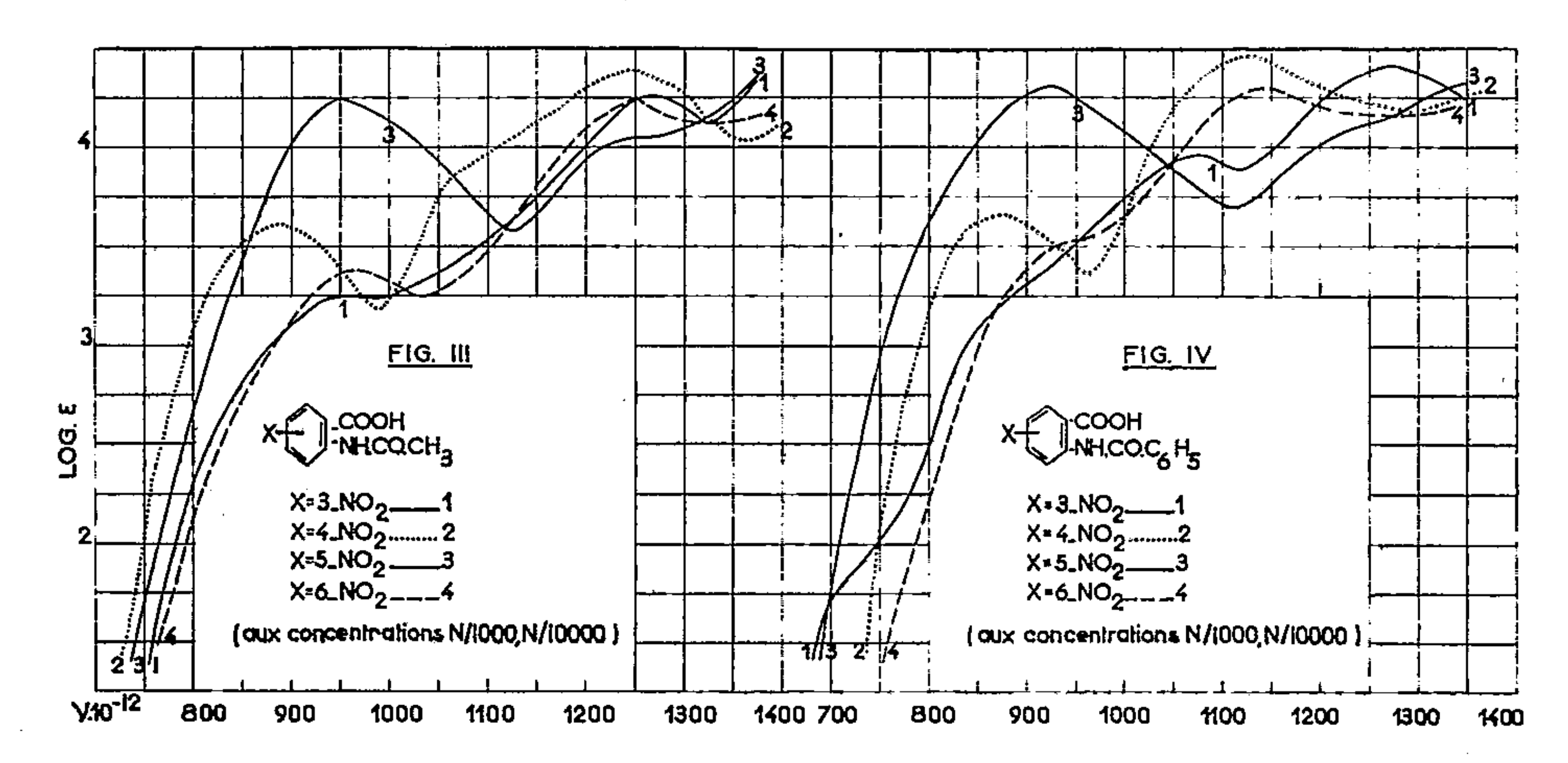
nitroanthraniliques ([4]) [acide « anhydro » N-acétyl-nitro-3 anthranilique ([4]) (F 145°), acides « anhydro » N-benzoyl-nitro-x anthraniliques où $x = 3$ (F 180°), 4 (F 181°), 5 (F 194°) et 6 (F 185°)]. Il est à noter que la réactivité de l'acide nitro-5 anthranilique envers le $C_6H_5CO.Cl$ est, dans les conditions précédentes, bien plus faible que celle des acides isomères, en accord avec ce qu'on observe pour certaines réactions des dérivés de la p-nitraniline. La benzoylation de l'acide en question a été effectuée, entre autres procédés, par le $C_6H_5CO.Cl$ en présence de pyridine au bain-marie ou à l'ébullition).



La comparaison des absorptions des substances précédentes avec celles de l'acide anthranilique, des nitranilines (o, m, p) et de leurs dérivés acylés ([1]) montre que la carboxylation en position 2 par rapport au NH_2 des nitranilines et des N-acylnitranilines ne modifie pas, en général, leurs principales relations spectrales qualitatives, mais elle provoque, en accord avec ce qu'on constate pour la N-acétylation (N-carboxylation) des nitranilines et des arylanines, un effet hypsochrome pour les bandes « nitriques » et un effet bathochrome pour les bandes « benzéniques » les plus intenses, excepté l'acide N-benzoyl-nitro-5 anthranilique et l'acide nitro-4 anthranilique et ses dérivés N-acylés; les bandes « nitriques » de ceux-ci sont, dans les conditions étudiées, plus près du visible que les bandes « nitriques » des nitranilines et des N-acyl-nitranilines correspondantes (*fig.* 1, 2 et 3). Il est à noter que les bandes « nitriques » des acides nitro-3 et nitro-6 anthranilique sont assez voisines; ceci indique que la permutation des groupements —COOH et —NH.CO.R dans ces composés est sans effet spectral important, du moins pour les bandes « nitriques ».

Tandis que l'alcalinisation des solutions hydroalcooliques des nitranilines (o, m, p) et de l'acide anthranilique ne produit pas des modifications spectrales sensibles, celle des solutions des acides nitroanthraniliques s'accompagne, du moins dans les conditions étudiées, des effets spectraux importants (effet bathochrome, etc.), mais, comme il était à prévoir, beaucoup moins important pour l'acide nitro-4 anthranilique; les indices

spectraux de conjugaison (I. S. C.) [5] correspondants sont, dans les conditions étudiées, forts. L'acidification des solutions hydroalcooliques des acides nitroanthraniliques est, comme il était à prévoir, sans effet spectral sensible (*fig.* 2).



Je poursuis ces recherches en vue de préciser le domaine de validité des relations spectrales précédentes dans l'ensemble des composés hétérocycliques apparentés spectralement aux composés étudiés ici (indole, etc.).

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) *Bull. Soc. Chim.* 1950, p. 158; 1951, p. 220.

(2) Des solutions dans l'alcool à 95 %.

(3) Le premier nombre après le F indique le F lent et le second, s'il existe, le F instantané sur le blocMaquenne. Tous les corps mentionnés dans cette Note, excepté les acides « anhydro » N-acylnitroanthraniliques, se décomposent à leur point de fusion. L'analyse élémentaire (C, H, O, N) de toutes les substances étudiées est en accord parfait avec leur formule élémentaire

(4) L'étude de la transformation des N-acyl-nitroanthraniliques en composés « anhydro » correspondants et de la transformation inverse fera l'objet d'un mémoire ultérieur dans lequel seront exposées des interprétations des phénomènes spectraux indiqués ici.

(5) Rappelons que l'I.S.C. de deux éléments ou groupements d'éléments A et B peut être exprimé théoriquement par la mesure de la dépendance des absorptions théoriques des groupements A et B).

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
1, *rue Victor Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La décarboxylation des acides α-aminés à carbone quaternaire en présence de cétones.* Note (*) de M. **Georges Chatelus**, présentée par M. Marcel Delépine.

La décarboxylation thermique des acides α-aminés à carbone quaternaire au sein d'une cétone mixte donne fréquemment lieu à transamination sauf dans le cas des acides à groupe phényle en α.

Dans une Note précédente [1] nous avions montré que les acides α-aminés courants (valine, leucine, β-phénylalanine, tryptophane) se décarboxylaient rapidement et complètement, à des températures de l'ordre de 150°, en présence de cétones aromatiques, l'acétophénone en particulier; il se forme toujours, dans ces cas, l'amine normalement attendue, correspondant à l'acide α-aminé mis en œuvre.

Il est intéressant de rappeler que Curtius [2] qui avait déjà réalisé des réactions de décarboxylation avec les acides α-aminés naturels en présence de benzaldéhyde, a noté une partielle transamination (valine, par exemple) alors que nous avons constaté une décarboxylation normale de ces mêmes acides α-aminés en présence d'une cétone mixte.

Toutefois nous avons observé que la décarboxylation des acides α-aminés à carbone quaternaire est souvent accompagnée de transamination même lorsqu'on opère en présence de cétones mixtes. Dans certains cas la transamination représente l'essentiel de la réaction. Celle-ci se schématise ainsi :

$$R-CH_2-\underset{NH_2}{\overset{R'}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CO_2H + C_6H_5-CO-CH_3 \rightarrow R-CH_2-\overset{R'}{\overset{|}{C}}{=}N-CH\begin{cases}CH_3\\C_6H_5\end{cases} + CO_2$$

$$\xrightarrow[H_2O]{HCl} \begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\Big\rangle CH-NH_2 + R.CH_2-CO-R'.$$

Les résultats décrits ci-après montrent que la tendance à la transamination d'un acide α-aminé à carbone quaternaire dépend de la nature des radicaux substituants, ainsi l'α-phénylalanine se décarboxyle sans transamination (B), c'est-à-dire donne seulement l'α-phényléthylamine alors que les acides des types C conduisent uniquement aux amines résultant de la transamination.

Dans les différents exemples de décarboxylation, on admet qu'il se forme toujours entre acide aminé et dérivé à fonction carbonyle, une base de Schiff. La décarboxylation de celle-ci conduit à la base de Schiff de l'amine normale ou de l'amine résultant de la transamination; ces bases sont d'ailleurs isolables.

Acides aminés type $\mathrm{R}\diagdown\mathrm{C}\diagup\mathrm{CO_2H}$; $\mathrm{R'}\diagup\mathrm{C}\diagdown\mathrm{NH_2}$ ($\mathrm{RR'C(CO_2H)NH_2}$)

	R.	R'.	Amine formée.	Réaction.
A.	$CH_3—$	$CH_3—$	$(CH_3)(CH_3)CH—NH_2$ ([a])	Décarboxylation lente, pas de transamination ([c])
	$CH_3—$	$C_2H_5—$	$(CH_3)(C_6H_5)CH—NH_2$ ([a])	Décarboxylation lente, transamination totale ([d])
	$CH_3—$	$C_2H_5—$	$(CH_3—CH_2)(C_6H_5)CH—NH_2$ ([b])	
B.	$CH_3—$	$C_6H_5—$	$(CH_3)(C_6H_5)CH—NH_2$ ([a]), ([b])	Décarboxylation normale, pas de transamination
C.	$—(CH_2)_4—$		$(CH_3)(C_6H_5)CH—NH_2$ ([a])	Décarboxylation lente, transamination totale
	$—(CH_2)_5—$			

([a]) En milieu d'acétophénone.
([b]) En milieu de propiophénone.
([c]) Il se forme en outre d'appréciables quantités d'ammoniac, réaction qui sera étudiée ultérieurement.
([d]) La décarboxylation de l'isovaline en présence d'anisaldéhyde est totale et donne lieu à une importante transamination.

On peut conclure de ces résultats :

— que les acides aliphatiques à carbone quaternaire se décarboxylent lentement avec ou sans transamination (type A);

— que les acides α-phénylés à carbone quaternaire se décarboxylent rapidement et normalement (type B);

— que les acides cyclaniques se décarboxylent lentement, en subissant une totale transamination (type C).

Partie expérimentale. — Le procédé est identique à celui décrit dans la Note précédente ([1]). On peut compléter l'appareil en disposant entre le réfrigérant et le premier absorbeur, à chaux sodée, un petit absorbeur à acide phosphorique destiné à empêcher toute condensation d'amine dans les absorbeurs alcalins.

L'hydrolyse de la base de Schiff est aussi réalisée par traitement à ClH 3 N. S'il y a lieu (au cas où l'on opère au sein d'un aldéhyde aromatique l'anisaldéhyde, par exemple) on sépare les sous-produits de réaction (l'anisoïne dans ce cas) par une cristallisation préliminaire.

Les cétones issues de la transamination sont déterminées, après distillation, par leur dinitrophénylhydrazone, les amines par leur picrate (et leur chlorhydrate, bien entendu).

C'est ainsi que 10 g d'isovaline traités pendant 4 h à 150° par 45 g d'acétophénone ont permis d'obtenir avec un rendement de 50 %, l'α-phényléthylamine sous forme de chlorhydrate (6,5 g, F 158°). Il se forme en même temps la butanone (dinitrophénylhydrazone, F 117°).

(*) Séance du 2 octobre 1961.

([1]) G. Chatelus, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 690.
([2]) T. Curtius et A. Lederer, *Ber. d. Chem. Ges.*, 19, 1886, p. 2462.

(*Laboratoire de Chimie Organique I, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'acide α-hydroxy α-(phénoéthyl) lévulique et des acides éthyléniques γ-cétoniques issus de sa déshydratation.* Note de MM. **Peter Kehayoff** et **Paul Cordier**, présentée par M. Marcel Delépine.

La déshydratation de l'acide α-hydroxy α-(phénoéthyl) lévulique conduit à deux acides α-éthyléniques isomères différents par la place de la double liaison et dont la formation est liée aux conditions opératoires.

Nous avons repris l'étude de l'acide α-hydroxy α-(phénoéthyl) lévulique, acide acétone-benzylpyruvique isolé par J. Bougault [1]

$$C_6H_5—(CH_2)_2—C(OH)(CO_2H)—CH_2—CO—CH_3 \quad \text{(I)}$$

F (+ OH_2) 61°, semicarbazone $F_{déc}$ 190-195°.

1. L'hydrogénation en présence de nickel de Raney nous a donné par fixation d'une molécule d'hydrogène la lactone (II) F 120° (éthanol dilué)

$$C_6H_5—(CH_2)_2—\underset{\displaystyle CO\text{————————}}{C(OH)}—CH_2—\underset{\displaystyle O}{CH}—CH_3 \quad \text{(II)}$$

La réduction par le borohydrure de potassium en milieu bicarbonaté donne la même lactone.

Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100° pendant 1 h 30 mn l'acide (I) donne un acide γ-cétonique α-éthylénique F 95° (III) déjà décrit [1] : acide α-(phénoéthyl) β-acétylacrylique; semicarbazone $F_{déc}$ 172°.

$$C_6H_5—(CH_2)_2—C(CO_2H)=CH—CO—CH_3 \quad \text{(III)}$$

Nous avons vérifié la position de la double liaison par oxydation permanganique en milieu bicarbonaté qui donne de l'acide benzylpyruvique.

Si l'on traite l'acide γ-cétonique α-alcool (I) par un réactif acéto-chlorhydrique plus concentré à 100° pendant 3 h on obtient un mélange dont on sépare deux composés : l'un est un acide γ-cétonique α-éthylénique F 120°, isomère de (III), ce corps présente la structure (IV) d'un acide α-(phénoéthylidène) lévulique

$$C_6H_5—CH_2—CH=C(CO_2H)—CH_2—CO—CH_3 \quad \text{(IV)}$$

Analyse : $C_{13}H_{14}O_3$, calculé %, C 71,55; H 6,42; trouvé %, C 70,9; 71,7; 7,26; H 7,81; P. M. par acidimétrie 216, théorie 218; semicarbazone $F_{déc}$ 202°.

Nous avons précisé la place de la double liaison par oxydation permanganique en milieu bicarbonaté qui donne de l'aldéhyde phénylacétique et de l'acide acétylpyruvique. Il y a donc eu, sous l'action plus accentuée

et prolongée du réactif déshydratant, migration de la double liaison, comme nous l'avons constaté dans le cas des acides α-alcool γ-cétoniques précédemment étudiés ([2]).

A côté de cet acide (IV) on isole un composé neutre dont l'analyse correspond à la lactone (V) F 128° provenant de la cyclisation par déshydratation de la forme énol de l'acide α-éthylénique γ-cétonique (III)

$$C_6H_5-(CH_2)_2-C=CH-C(=CH_2)-O-C(=O) \quad \text{(cycle)}$$

(V)

(phénoéthyl)-2 méthylène-4 butène-2 olide-4-1.

En milieu alcoolique et mieux en milieu acétonique l'oxydation permanganique de cette lactone (V) donne de l'acide benzylpyruvique, ce qui précise la place de la double liaison.

Analyse : $C_{13}H_{12}O_2$, calculé %, C 78; H 6; trouvé %, C 78,1; H 6,18.

Le spectre infrarouge de l'acide cétonique éthylénique (III) montre une bande à 1 780 cm^{-1} caractéristique d'un cycle lactonique; ce qui permet de penser que l'acide existe en équilibre entre une forme acide γ cétonique et une forme hydroxylactonique

$$C_6H_5-(CH_2)_2-C(CO_2H)=CH-CO-CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5-(CH_2)_2-C=CH-C(CH_3)(OH)-O-C(=O) \quad \text{(cycle)}$$

Le spectre infrarouge de la lactone (V) confirme la structure proposée et en particulier montre une bande vers 1 790 cm^{-1} caractéristique d'un cycle lactonique non saturé.

2. L'acide éthylénique cétonique (III) traité par l'hydroxylamine donne naissance à un composé azoté neutre F 118° soluble à chaud dans les solutions alcalines; l'analyse correspond à la structure d'une méthyl-3 (phénoéthyl)-5 orthoxazine (VI) provenant de la cyclisation de l'oxime préalablement formée

$$C_6H_5-(CH_2)_2-C(COOH)=CH-C(CH_3)=N-OH \rightarrow C_6H_5-(CH_2)_2-\overset{(5)}{C}=\overset{(4)}{CH}-\overset{(3)}{C}(CH_3)=N^{(2)}-O^{(1)}-\overset{(6)}{C}=O \quad \text{(cycle)}$$

(VI)

Analyse : $C_{13}H_{13}O_2N$, calculé %, C 72,5; H 6,04; N 6,51; trouvé %, C 72,7; H 6,12; N 6,45; P. M. déterminé par alcalimétrie à chaud et titrage de l'excès d'alcali 215,5; théorie 215.

L'acide éthylénique isomère (IV) donne avec l'hydroxylamine la cétoxime acide F 130°; P. M. déterminé par acidimétrie directe 231; théorie 233.

Analyse : $C_{13}H_{15}O_3N$, calculé %, N 6,01; trouvé %, N 6,12; 6,07.

(1) J. Bougault, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 477.

(2) P. Cordier, *XVIIIe Congrès international des Sciences pharmaceutiques* (*Journal de Pharmacie de Belgique*, n°s 3-4, 1959, p. 106).

(*Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté de Pharmacie de Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique des produits d'oxydation de la phénothiazine et de certains de ses dérivés : un cas d'hyperconjugaison particulièrement net.* Note (*) de MM. Jean-Pierre Billon, Georges Cauquis et Jean Combrisson, présentée par M. Georges Champetier.

Les radicaux libres correspondant à la première étape d'oxydation de la phénothiazine et de quelques-uns de ses dérivés ont été étudiés par résonance paramagnétique électronique. Dans le cas des dérivés méthylés, l'interprétation des spectres obtenus implique l'existence d'un couplage de l'électron célibataire avec les protons des groupes méthyle (hyperconjugaison) très supérieur au couplage avec les protons des noyaux latéraux.

Dans une Note de laboratoire ([1]) nous avons déjà signalé que le produit intermédiaire de l'oxydation électrochimique de la phénothiazine en cation phénazothionium est un radical libre facilement mis en évidence par la spectrographie de résonance paramagnétique électronique.

Le spectre de ce radical (*fig.* 1) présente une structure à quatre raies principales qui peut s'interpréter en supposant que l'électron célibataire est couplé au noyau de l'azote ($A_N \cong 7{,}5$ Gs) et à un proton ($A_H \cong 7{,}5$ Gs), vraisemblablement celui du groupe NH. Le couplage avec les autres protons de la molécule est beaucoup plus faible. Ce n'est qu'en augmentant le pouvoir de résolution du spectromètre et en éliminant soigneusement l'oxygène dissous qu'on peut faire apparaître la structure hyperfine correspondante. Les intervalles en sont au maximum de 1 gauss (courbe du bas de la figure 1).

Nous avons étudié les radicaux libres provenant de l'oxydation ou de la réduction électrochimique d'un certain nombre de dérivés de la phénothiazine : méthyl-3 phénothiazine ([2]), méthyl-2 phénothiazine, méthyl-10 phénothiazine, diméthyl-3.7 phénothiazine, triméthyl-3.7.10 phénothiazine, phénothiazone-3, chlorpromazine, etc.

La technique expérimentale et les résultats obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure. Nous ne mentionnerons ici que la conclusion qui se dégage de l'interprétation de l'ensemble des spectres des dérivés méthylés : le couplage de l'électron célibataire avec les protons des groupes méthyle est très supérieur au couplage avec les protons des noyaux latéraux de la phénothiazine; il est du même ordre de grandeur que le couplage avec le proton du groupe NH. Ce couplage avec les protons méthyliques est un aspect du phénomène d'hyperconjugaison qui avait déjà été mis en évidence par résonance paramagnétique électronique chez divers radicaux libres et, en particulier, chez les semi-quinones méthylées ([3]). Mais il s'agit ici d'un phénomène particulièrement important puisque les constantes de ces couplages par hyperconjugaison seraient environ dix fois plus grandes que les constantes de couplage avec les protons des noyaux.

A titre d'exemple, les figures 2 et 3 reproduisent les spectres obtenus avec les radicaux libres de la méthyl-3 phénothiazine et de la diméthyl-3.7

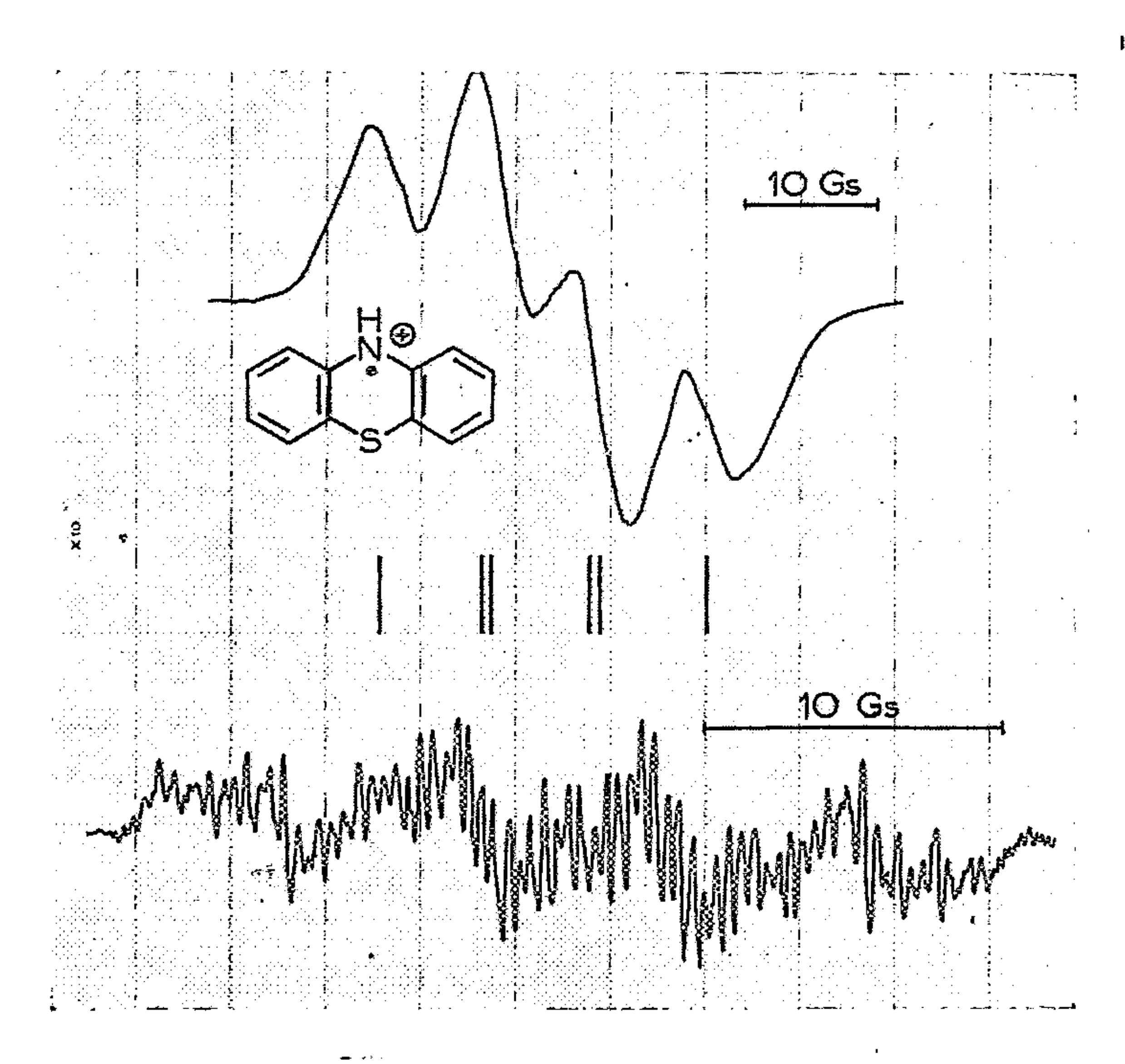


Fig. 1.

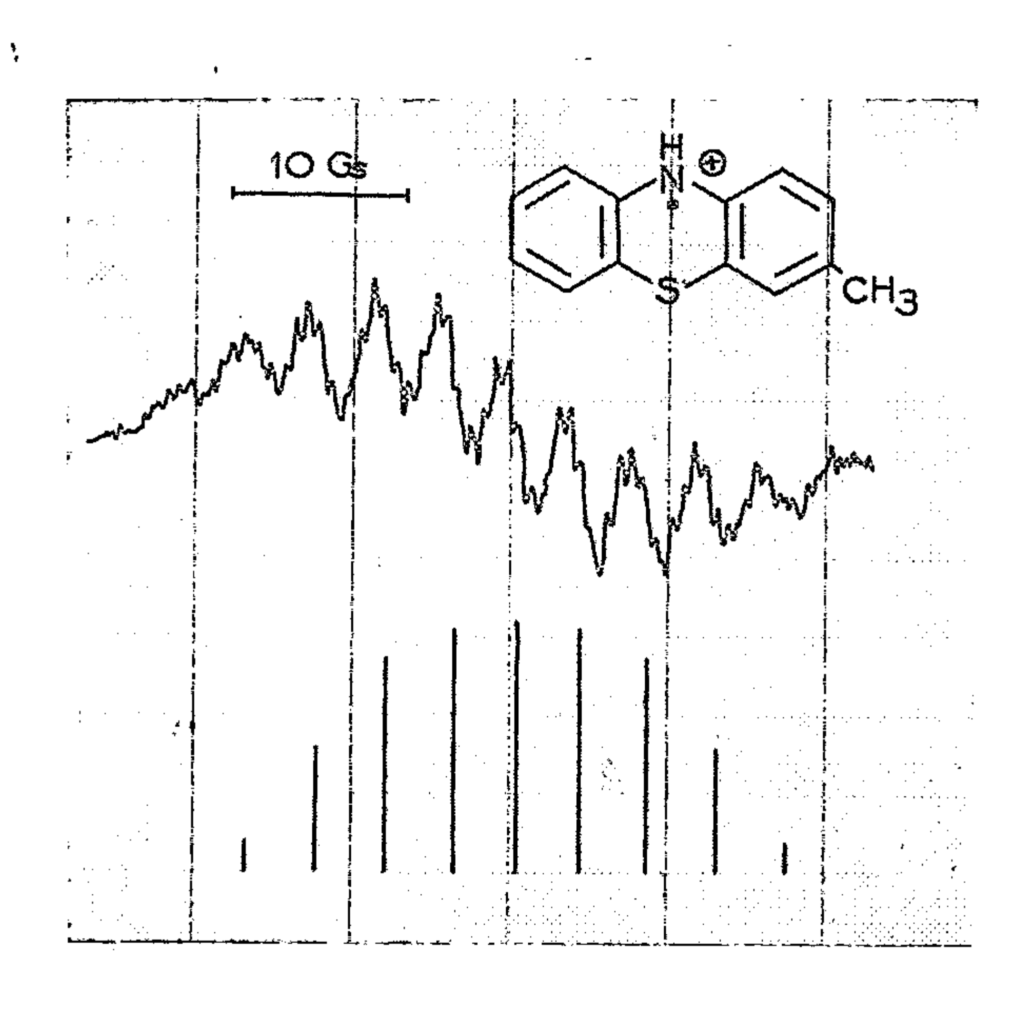


Fig. 2.

phénothiazine. On peut aisément interpréter la structure principale de ces spectres en admettant une forte interaction de l'électron célibataire avec l'azote, le proton du groupe NH et les protons des groupes méthyle

(*voir* les spectres théoriques correspondants au bas des figures). Les interactions avec les autres protons de la molécule ne se traduisent que par la modulation qui se superpose aux structures principales.

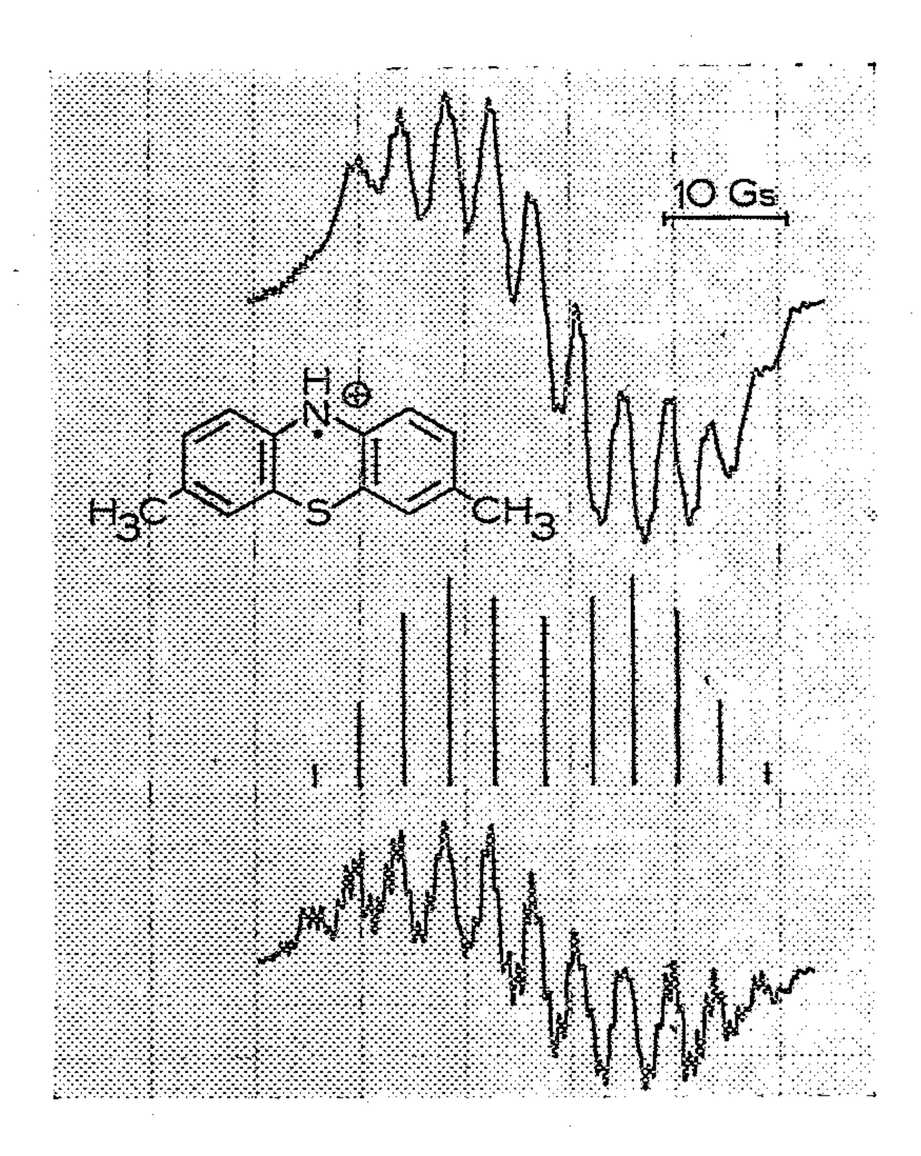


Fig. 3.

Seule l'étude des spectres obtenus avec les mêmes composés diversement deutérés permettra de déterminer sans ambiguïté les constantes de couplage des différentes catégories de protons.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) J.-P. Billon, G. Cauquis, J. Combrisson et A.-M. Li, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2062.

(2) Nomenclature anglo-saxonne adoptée par l'Union internationale de Chimie pure et appliquée.

(3) B. Venkataraman, B. G. Segal et G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1006.

(*Laboratoires de Chimie analytique et de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e et Département de Physiques nucléaire et du Solide, Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur l'épitaxie de l'iodure de plomb sur le mica muscovite.* Note (*) de Mlle **Michèle Roche** et M. **Robert Montmory**, transmise par M. Louis Néel.

L'épitaxie de l'iodure de plomb sur mica muscovite, dans l'air ou sous vide sous incidence normale, se traduit par un accolement des plans $(0001)_{PbI_2}//(001)_{mica}$ et des rangées [100] en coïncidence, bien que ce ne soit pas, au sens de Royer, l'orientation la plus favorable. Sous vide, sous incidence rasante, l'anisotropie des conditions opératoires prédomine et l'orientation répond aux caractéristiques suivantes : $(10\bar{1}0)_{PbI_2}//(001)_{mica}$ et $[001]_{PbI_2}//[010]_{mica}$, $[001]_{PbI_2}//[100]_{mica}$. L'action orientante de la surface de mica semble dans ce cas n'être qu'un phénomène secondaire.

L'iodure de plomb (PbI_2, P $\bar{3}m$ 1, $a_0 = 4{,}54$ Å, $c_0 = 6{,}98$ Å) donne des dépôts orientés par sublimation-condensation sur un clivage de mica. L'aspect de ces dépôts varie suivant le mode opératoire :

a. Dans l'air, suivant la méthode de J. C. Monier [1], [2], il se forme des microcristaux isolés ou des plaquettes monocristallines juxtajosées (*fig.* 1).

b. Sous vide et *sous incidence normale*, on obtient des films monocristallins continus de dimensions pouvant atteindre plusieurs centimètres carrés et d'épaisseur de l'ordre du dixième de micron.

Dans un cas comme dans l'autre, l'épitaxie est du type parallèle, c'est-à-dire que les plans d'accolement sont : $(0001)_{PbI_2}//(001)_{mica}$ et les rangées $[100]_{PbI_2}//[100]_{mica}$. L'écart paramétrique est ici de 12 %. Si l'on se réfère à la règle de Royer [3] du plus faible accord paramétrique on devrait s'attendre à trouver une autre épitaxie à 30° de la précédente (du type perpendiculaire) : $2\,[210]_{PbI_2}//3\,[100]_{mica}$ qui donnerait un écart paramétrique de 1 % seulement. En réalité, cette seconde épitaxie existe bien, mais elle n'est nullement prépondérante dans le cas des dépôts obtenus dans l'air (1 % des cristaux orientés) (*fig.* 2) et inexistante par évaporation sous vide.

c. Sous vide, et *sous incidence presque rasante* (caractérisée par la figure 3), l'épitaxie de l'iodure (déterminée aux rayons X) sur le mica est tout à fait différente :

1° Le plan de contact n'est plus $(0001)_{PbI_2}$, mais un plan $(10\bar{1}0)$.

2° Les rangées en coïncidence sont les suivantes :

Rangées en coïncidence.		Paramètres.		Écart paramétrique.
Support.	Dépôt.	Support.	Dépôt.	(%).
[100]	[100]	5,18	4,54	−12
3[010]	4[001]	27,06	27,91	+ 3

En d'autres termes, l'orientation est telle que l'axe sénaire de l'iodure de plomb est dirigé suivant la direction moyenne de faisceau moléculaire, l'axe secondaire [100] coïncidant avec la rangée [100] du mica. *Tout se passe donc dans ce cas comme si l'action orientante du mica se bornait seulement à imposer le parallélisme des rangées* [100] *du support et du dépot.*

Il subsiste d'ailleurs une faible désorientation angulaire (de 2 ou 3°) correspondant à l'angle solide du faisceau moléculaire.

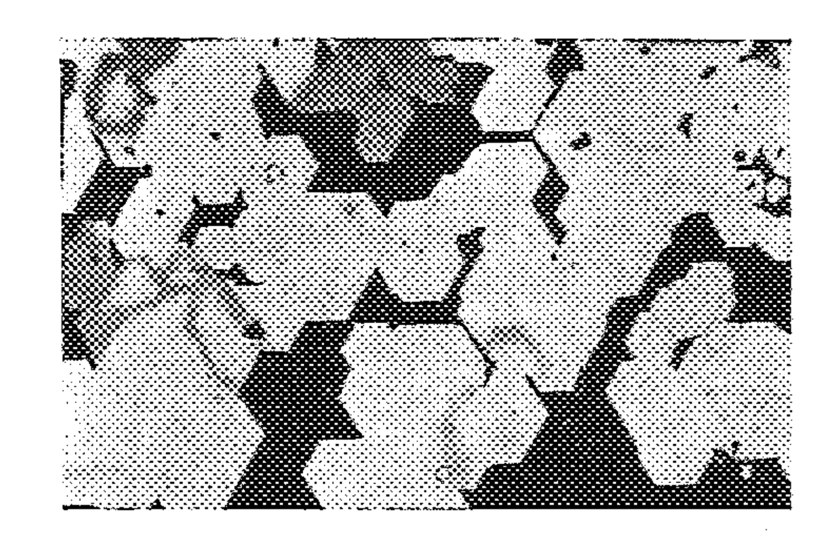


Fig. 1.

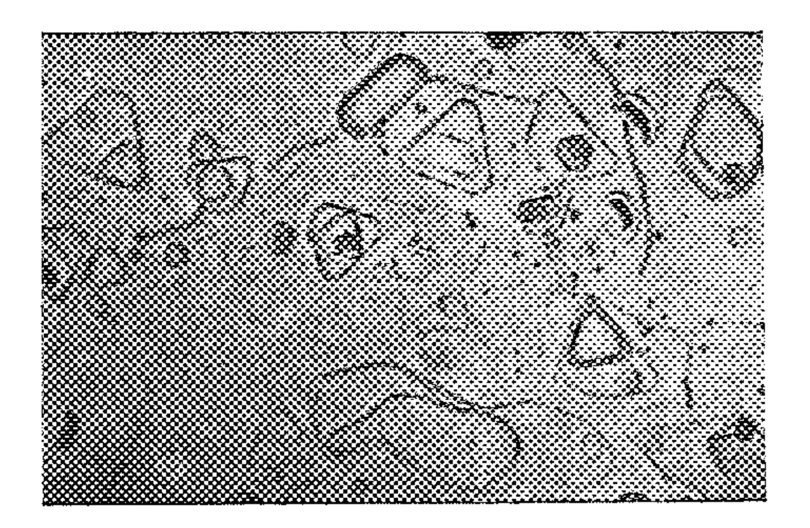


Fig. 2.

Fig. 1. — Epitaxie de PbI_2 sur mica (G × 300).

Fig. 2. — Double orientation de PbI_2 sur mica, microscopie électronique (G × 5 000).

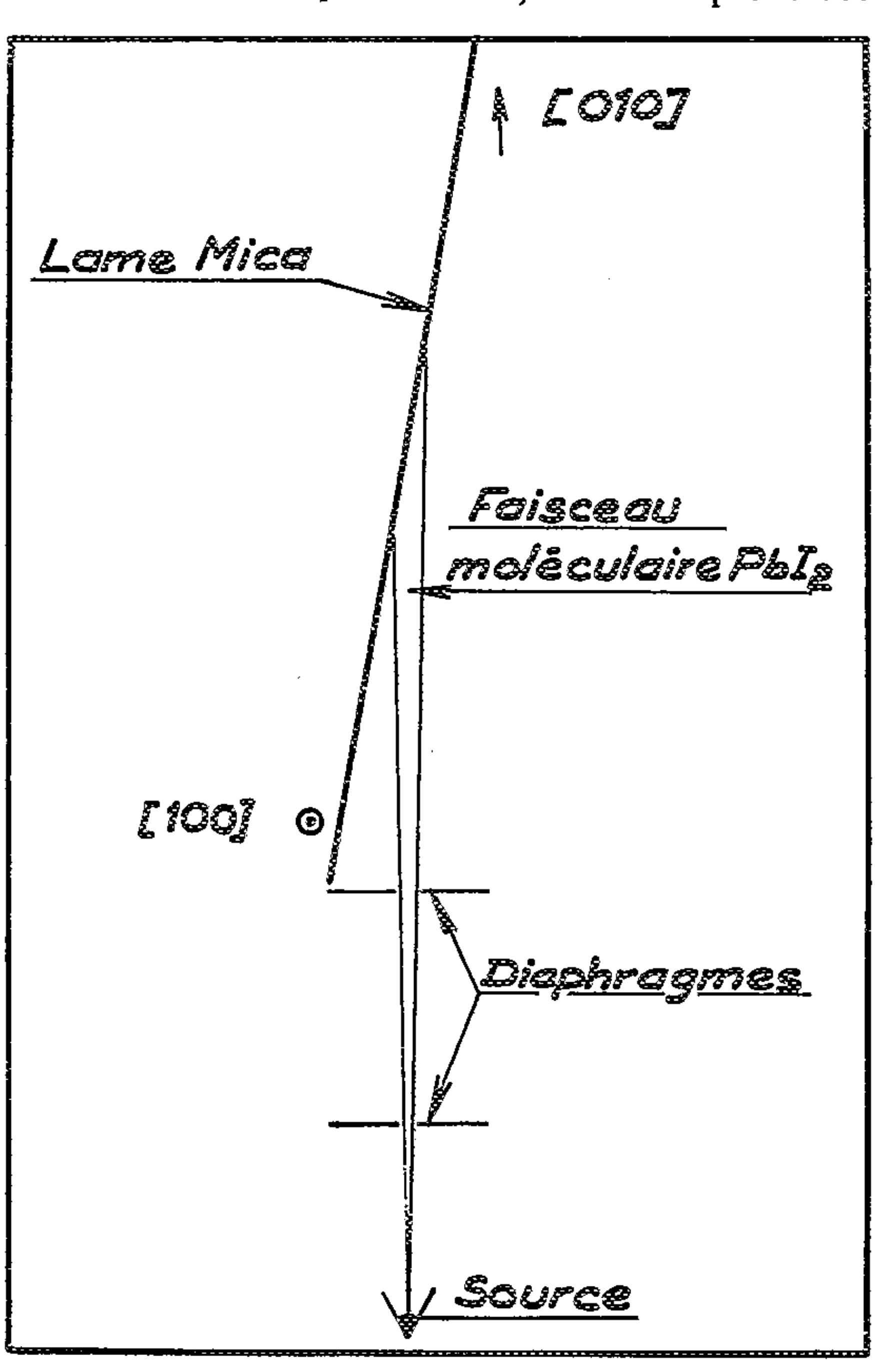


Fig. 3.

Une étude détaillée pour généraliser ce résultat est en cours. Nous espérons qu'elle nous permettra d'apporter une explication valable de ce phénomène.

(*) Séance du 2 octobre 1961.
(1) *Thèse*, Masson, Paris, 1954, (*Bull. Soc. Min. Crist.*, p. 1183).
(2) R. Montmory, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1958, p. 83.
(3) *Thèse*, Strasbourg, 1928, Société Générale d'Imprimerie, Sens, p. 151.

(*Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

HYDROGÉOLOGIE. — *Calcul du bilan des nappes d'eau des « Sables des Landes » en utilisant la teneur en chlore de l'eau des nappes et celle de l'eau de pluie.* Note (*) de M. Marc Schœller, présentée par M. Pierre Pruvost.

La relation certaine entre la teneur en chlorures de l'eau de pluie et celle de l'eau des nappes permet de calculer le coefficient d'alimentation, l'indice d'infiltration et celui d'évapotranspiration. Les observations ont porté sur les « Sables des Landes ».

Au cours de l'évaporation que l'eau de pluie subit durant son infiltration dans le sol, la teneur en chlore de cette eau doit nécessairement augmenter. Si l'on connait la concentration en chlore de l'eau de pluie, celle de l'eau des nappes et la quantité de chlore que l'eau peut dissoudre à partir des terrains, il est possible de calculer le volume d'eau de pluie qui gagne les nappes et celui qui s'évapore.

La relation qui existe entre la concentration en chlore de l'eau d'une nappe Cl_n, et celle de l'eau de pluie Cl_p, la quantité $r + rt$ de chlore dissous à partir du terrain au cours de l'infiltration, r, et pendant la circulation de la nappe, rt, le coefficient de ruissellement, R, le coefficient d'alimentation A et la pluviométrie P, est la suivante [1] :

$$Cl_n = \frac{(1 - R)\,Cl_p}{A} + \frac{r + rt}{P \times A}.$$

Dans une nappe, comme celle des Sables des Landes, le ruissellement peut être considéré comme nul; la dissolution du chlore à partir du terrain entièrement siliceux, négligeable. L'apport du chlore par les engrais est inexistant. La formule précédente se réduit donc à $Cl_n = Cl_p/A$.

Nous avons dressé une carte des isochlores de l'eau de pluie de l'Aquitaine [2], puis celle des isochlores de l'eau de la nappe des Sables des Landes d'après les analyses de l'eau de 117 puits.

La teneur en chlore de l'eau de pluie, très forte au voisinage de la côte, 15 à 20 mg/l, diminue très rapidement vers l'intérieur. Elle n'est plus que de 10 mg/l à 10 km, de 5 mg/l à 50 km et de 2,5 mg/l à 125 km de la côte.

Le fait remarquable est que la teneur en chlore de l'eau de la nappe des Sables des Landes diminue, elle aussi, des côtes vers l'intérieur. Le long de la côte, l'eau de la nappe renferme de 60 à 200 et même 240 mg de chlore; à 10 km de la côte, cette teneur oscille autour de 40 mg, à 30 km autour de 20 mg, à 80 km autour de 15 mg, et à 120 km de la côte autour de 10 mg/l.

Il y a donc une relation certaine entre la teneur en chlore de l'eau de pluie et la teneur en chlore de l'eau de la nappe des Sables des Landes.

Nous avons calculé à l'aide des rapports entre le chlore de l'eau de pluie et le chlore de la nappe des Sables des Landes, le coefficient d'alimentation A, l'indice d'infiltration I et l'indice d'évapotranspiration E.

Ainsi, dans la région des Landes entre la latitude d'Arcachon et celle de Mont-de-Marsan, nous avons obtenu les résultats suivants entre les différents isochlores $i\,Cl_p$ de l'eau de pluie, les teneurs moyennes Cl_p et Cl_n en chlore de l'eau de pluie et de l'eau des nappes, le coefficient d'alimentation A, la pluviométrie P, l'indice d'infiltration I et l'indice d'évapotranspiration E :

iCl_p	15 — 10 mg/l	10 — 5 mg/l	5 — 2,5 mg/l
Cl_p	12,5 »	7,5 »	3,75 »
Cl_n	29,5 »	19,5 »	12,5 »
A	1/2,3 »	1/2,6 »	1/3,3 »
P	1200 mm	1000 mm	900 mm
I	520 »	385 »	282 »
E	680 »	615 »	618 »

Les indices d'évapotranspiration ainsi calculés s'intègrent parfaitement dans la carte d'évapotranspiration réelle (ou déficit d'écoulement) dressée en France, par Arlery, Garnier et Langlois ([3]) : la méthode du chlore est donc valable.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

([1]) H. SCHOELLER, *Salinité des eaux souterraines, évapotranspiration et alimentation des nappes* (*Ass. intern. d'Hydrologie scientifique*, public. n° 52, 1960, p. 488-494.)

([2]) M. SCHOELLER, *Teneurs mensuelles et annuelles en chlore de l'eau de pluie dans le Bassin d'Aquitaine* (*Ibid*, public. n° 53, 1960, p. 343-350).

([3]) R. ARLÉRY, M. GARNIER et R. LANGLOIS, *Application des méthodes de Thornthwaite à l'esquisse d'une description agronomique du climat de la France* (*La Météorologie*, octobre-décembre 1954, p. 345-367).

(*Centre d'Hydrologie-Géochimie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Sur l'origine sédimentaire des magnésites de la région de Larrau (Basses-Pyrénées).* Note (*) de M. **Henri Vincienne**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'examen de trois gîtes de magnésite (giobertite), situés sur la feuille de Mauléon (n° 329) de la Carte géologique de la France au 1/80 000e, et les études de laboratoire consécutives, notamment les analyses et études microscopiques en lumière réfléchie, nous ont conduit aux conclusions suivantes :

Au point de vue géologique, ces trois gîtes se placent sur le bord nord du grand chevauchement, orienté Est-Ouest, qui passe au Sud de Larrau et de Sainte-Engrace et qui met en superposition le Trias sur le Crétacé supérieur, sous une poussée venant du Nord, avec interposition locale d'écailles d'autres formations. Cette bordure semble découpée en damier par un réseau d'accidents rectilignes transverses qui dénivellent les compartiments délimités. Certains d'entre eux apparaissent sur les photos aériennes.

Les gîtes situés, le premier, aux Forges à 2 km Ouest - Nord-Ouest de *Larrau* et peu au Nord du pont d'Elichabe, le second, à 2,800 km à l'Ouest de l'église de Sainte-Engrace, près de la métairie de *Pont d'Enfer*, le troisième, à 250 m Est - Nord-Est de la même église, sont parfaitement interstratifiés en lits ou lentilles dans le Trias, au voisinage d'affleurements d'ophite. Les couches à magnésite alternent avec des calcaires dolomitiques ou des dolomies à intercalations de lits plus argileux ou schisteux, ou bien sont voisines de formations argileuses et de calcaires sublithographiques grisâtres, renfermant eux-mêmes quelques délits en plaquettes. Les faciès sont triasiques, mais la stratigraphie détaillée de l'ensemble du Trias n'a pas été établie.

Les assises à magnésite ont des puissances variant de quelques décimètres à quelques mètres. La magnésite s'y présente en masses de cristallisations spathiques miroitantes, noires et assez grossières. Il n'est pas exclu qu'elle puisse être aussi, localement, blonde ou brunâtre, mais jamais gris bleu.

Les relations de la magnésite avec les minéraux associés ont été étudiées au microscope par réflexion. Celui-ci permet la différenciation facile des divers carbonates, grâce à leurs propriétés de dureté (qui se traduit par des différences de relief très nettes), de pouvoir réflecteur et d'attaque aux acides sur la surface polie.

Ce tableau montre qu'il est toujours possible de faire intervenir une propriété caractéristique dans la détermination, surtout s'il y a association avec le quartz, dont le pouvoir réflecteur de 4,7 est encadré par les pouvoirs réflecteurs des trois premiers carbonates.

	Pouvoirs réflecteurs approximatifs (%).	Dureté.	Attaque à HNO_3 au 1/20e.	Attaque à HCl c. c.
Calcite.............	3,8-6,2	3	Attaque très nette	Vive effervescence avec destruction rapide
Dolomie............	4 -6,5	3,5	Aucune	Attaque lente et douce avec brunissement
Magnésite...........	4,1-7,5	4	»	Aucune
Sidérose............	6 -9,5	4	»	»

Les carbonates en présence dans les roches étudiées sont uniquement la calcite, la dolomie et la magnésite, à l'exclusion de la sidérose. Dans de très rares cas, nous avons soupçonné la possibilité de produits intermédiaires : magnésite se rapprochant de la dolomie et dolomie se rapprochant de la calcite. Mais la magnésite ne semble jamais avoir une teneur importante en fer.

Ces divers carbonates sont associés dans les échantillons recueillis à un seul sulfure, la pyrite, présent en plus ou moins grande abondance, tantôt en grains idiomorphes relativement gros (par exemple de 150 μ), tantôt sans formes définies et très fins (de l'ordre du micron); cette pyrite est parfois transformée, en tout ou en partie, en goethite; mais ce sont les grandes formes qui sont de préférence altérées, tandis que les fines granulations ne le sont presque jamais, comme s'il y avait deux générations différentes de sulfure de fer.

Le quartz existe localement en petites cristallisations, généralement idiomorphes, peu abondantes et presque toujours liées aux veinules secondaires de dolomie.

La magnésite est toujours le minéral le plus ancien dans tous les échantillons étudiés. Elle se présente en cristallisations allant de 0,5 à 2-3 mm, mais elle peut aussi exister en grains fins résiduels au sein de dolomie finement cristalline. Ses formes sont rarement idiomorphes : les grains des agrégats se sont mutuellement gênés au cours de la croissance et sont, d'autre part, fréquemment corrodés par la dolomie et par la calcite. Il existe cependant des formes hexagonales d_1, probablement recristallisées.

Dans quelques cas, on observe une légère bréchification mécanique de la magnésite, selon des lignes de dislocation : les grains émiettés, grâce à leur clivage facile, ont été recimentés ensuite par des apports dolomitiques et calcitiques.

La corrosion de la magnésite se fait à la faveur des limites de cristaux, des clivages et des microfissures. Les solutions calciques ont diffusé, à partir de ces plans, au sein de la magnésite et l'ont partiellement plus ou moins remplacée. Quand le phénomène est assez poussé, on observe une imprégnation des très fines craquelures, des clivages, des limites de grains de la magnésite par la dolomie, élaborée sur place, et par la calcite, ainsi que des plages interstitielles de dolomies, à allure de pseudo-veinules.

Cette imprégnation se traduit fort bien dans l'attaque par les acides, quand on la suit à la loupe sur une cassure plane de la roche ou sur la section polie elle-même.

Les dislocations mécaniques ont aidé au développement du remplacement : dans les niveaux stériles du pont d'Enfer, on peut observer des dolomies à magnésite résiduelle qui évoquent des phénomènes de laminage. Dans d'autres cas, la magnésite apparaît en résidus amygdalaires comme si elle avait subi des phénomènes de boudinage.

Parfois le remplacement, grâce aux solutions calciques, a donné naissance, au contact et le long des grains de magnésite, à une véritable frange réactionnelle de dolomie, qui a pu se développer avec des formes automorphes, tandis que la calcite a formé le remplissage des derniers interstices existant au centre des cavités.

En résumé, l'étude microscopique en section polie permet d'affirmer que la magnésite est le minerai primaire dans les trois gîtes en question, de la région de Larrau et de Sainte-Engrace, et que la calcite ou la dolomie, qui l'accompagnent, apparaissent toujours comme des minéraux secondaires corrodant ou recoupant la magnésite. Jamais nous n'avons observé de métasomatoses de roches antérieures, par exemple de calcaires ou de dolomies, par la magnésite.

Si, en outre, on considère que les dépôts de magnésite sont parfaitement interstratifiés et que les couches à magnésite sont bien délimitées, on peut penser que la magnésite s'est formée par processus sédimentaire hydrothermal, au cours de la sédimentation triasique. La précipitation de la magnésite se serait faite à la faveur d'apports magnésiens par des sources thermales, lors de la mise en place des ophites qui se trouvent systématiquement au voisinage des dépôts.

Cette magnésite sédimentaire et authigène peut d'ailleurs fort bien coexister avec les magnésites métasomatiques ou filoniennes qui se seraient déposées en même temps, par voie uniquement hydrothermale, en d'autres points des Pyrénées ([1]), dans le substratum antétriasique. Ces dernières seraient ainsi bien datées.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) J. P. DESTOMBES, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6, 1956, p. 461-476.

(Laboratoire de Géologie appliquée de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Renonculacées. Développement de l'embryon chez l'*Isopyrum fumarioides *L.* Note (*) de Mlle **Ly Thi Ba**, présentée par M. René Souèges.

L'embryon de l'*Isopyrum fumarioides* L. procède d'une tétrade en C_2. Le développement est irrégulier : les formes embryonnaires se rattachent aux troisième, quatrième et sixième groupes de la classification périodique. Cependant, l'*Isopyrum* se rapproche des Renonculacées qui font partie du premier groupe, par les destinées identiques de la cellule basale.

Les Renonculacées sont communément données comme le meilleur exemple des familles par enchaînement. Il est évident que, si l'on prend deux types très éloignés, il y a peu de rapports immédiatement visibles, par exemple, entre une Clématite et une Ancolie. Aussi peut-on se demander si la famille est vraiment homogène, ou si l'on n'a pas rapproché arbitrairement certains genres, en s'appuyant sur des critères secondaires. Comme toujours, les systématiciens n'ont pas accordé aux recherches embryogéniques l'intérêt désirable. On sait ainsi, que les Ranunculoïdées, avec les *Myosurus* et les *Ranunculus*, se rapportent à un type très régulier, et que le *Myosurus minimus* L., justement, a été pris comme type représentatif du mégarchétype IV, dans le premier groupe de la classification périodique (1). Par contre, les Anémonoïdées et les Clématitoïdées ont des proembryons à parois souvent obliques, et même, chez les *Adonis*, il existe un type de développement irrégulier, caractérisé par la coexistence, pour une même espèce, de tétrades des catégories A_2 et C_2 (2).

Louis Emberger (3), dans sa classification qui est imitée, en tenant compte des données nouvelles, de Le Maout et Decaisne (4), distingue encore les Thalictroïdées, les Coptidoïdées et les Helléboroïdées. Nous manquons actuellement, sur ces trois sous-familles, de données embryogéniques utilisables pour une confrontation avec celles qui ont été obtenues nombreuses au sujet des premiers groupes. Nous avons opéré nos premières recherches sur une Helléboroïdée, l'*Isopyrum fumarioides* L.

Chez l'*Isopyrum fumarioides* L., chaque cellule du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) se divise transversalement pour donner quatre étages superposés; il se forme ainsi une tétrade en C_2 (*fig.* 2, 3 et 4). Puis, les éléments *cc* et *cd*, issus de *ca*, restent longtemps indivis, tandis que *m* et *ci*, qui proviennent de *cb*, prennent déjà des parois longitudinales (*fig.* 5 à 10). La cellule inférieure *ci* peut se cloisonner avant la cellule intermédiaire *m* de la tétrade linéaire (*fig.* 5, 8 et 9), ou en même temps que celle-ci (*fig.* 6, 11, 12 et 13); mais quelquefois cette première segmentation est tardive (*fig.* 7), ce qui explique probablement l'aspect raccourci de certains embryons rencontrés ultérieurement (*fig.* 22). Le premier cloisonnement de *m* est souvent transversal (*fig.* 6 à 19); cependant, il arrive aussi qu'il soit

vertical (*fig.* 19), ou oblique (*fig.* 20). A la troisième génération, chacune des deux cellules filles de *ca* (*cc* et *cd*), se divise, soit verticalement (*fig.* 11, 12, 13, 14 et 16), soit obliquement (*fig.* 15, 18 et 20). Le cas du premier cloisonnement horizontal, au niveau de *cc*, n'a pas été rencontré, tandis qu'il se présente fréquemment dans l'étage *cd* (*fig.* 13, 14 et 15). Nous avons observé ainsi des stades où les quadrants sont disposés en deux étages (*fig.* 12), ou en trois étages (*fig.* 13, 14 et 15). Assez souvent, des

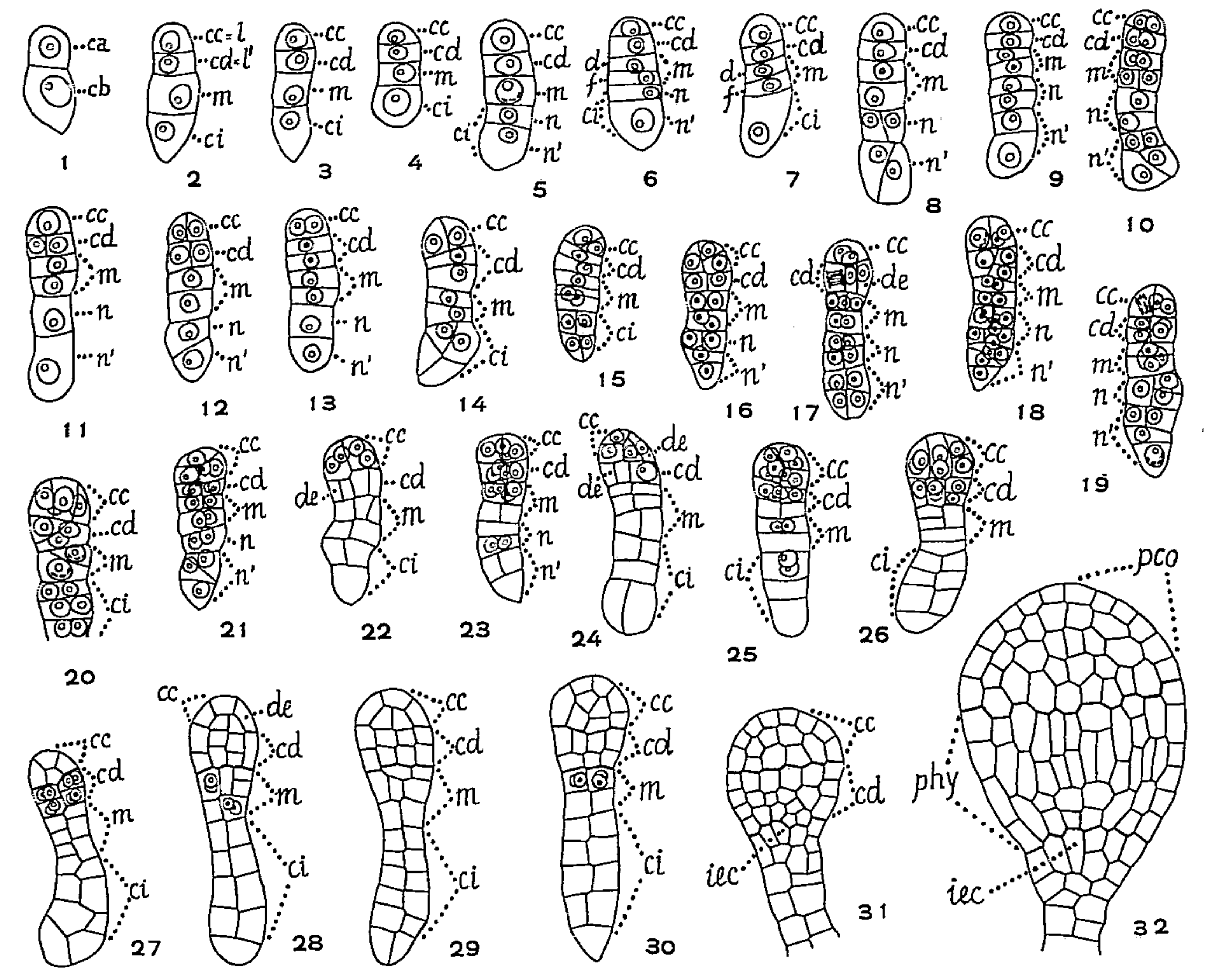


Fig. 1 à 32. — *Isopyrum fumarioides* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale, et *cb*, cellule basale du proembryon cellulaire; *cc* (ou *l*), cellule fille supérieure de *ca*; *cd*, (ou *l'*), cellule fille inférieure de *ca*; *m* et *ci*, cellules filles de *cb*; *d* et *f*, cellules filles de *m*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *de*, dermatogène; *pco*, partie cotylée issue de *cc*; *phy*, partie hypocotylée issue de *cd*; *iec*, initiales de l'écorce de la racine (G × 320).

parois séparent d'emblée en *cd*, le dermatogène (*fig.* 17, 22 et 24). Les éléments des octants supérieurs *cc* (ou *l*) vont donner naissance à la partie cotylée; ceux des octants inférieurs *cd* (ou *l'*), sont à l'origine de la région hypocotylée, tandis que les cellules supérieures de *m* engendrent les initiales de l'écorce de la racine, *iec* (*fig.* 31 et 32); le suspenseur est formé par *ci* et les éléments inférieurs de *m*.

L'embryogénie de l'*Isopyrum fumarioides* est remarquable en ce sens que toutes les formes embryonnaires procèdent d'une tétrade en C_2. Il s'agit cependant d'un type irrégulier [5], puisque, d'après la disposition

des quadrants à la troisième génération, les formes se répartissent dans les troisième, quatrième et sixième groupes de la classification embryogénique (6). Il apparaît, en définitive, que les Renonculacées ne sont pas une famille embryogénétiquement homogène. Seules sont identiques, dans l'état actuel des recherches, les destinées de la cellule basale, dans tous les genres examinés. De tels résultats doivent nous inciter à approfondir nos connaissances, non seulement sur l'embryogénie des Renonculacées, mais encore sur celle des Ranales en général, car nous ignorons encore tout du développement du jeune sporophyte dans les familles autres que les Renonculacées.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fascicule, Partie spéciale : *Première période du système*, Hermann, Paris, 1948, p. 29.

(2) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 57, 1910, p. 242-250 et 266-275; 58, 1911, p. 128-135, 144-151, 546-549, 629-636 et 718-725; 59, 1912, p. 23-31, 474-482, 545-550 et 602-609; 60, 1913, p. 237-243, 283-289, 512-514, 542-549 et 615-621; 61, 1914, p. 27-32 et 54-60.

(3) L. Emberger, *Traité de Botanique*, Masson, Paris, 1960, p. 956-970.

(4) E. Le Maout et J. Decaisne, *Traité général de Botanique*, F. Didot, Paris, 1868, p. 386.

(5) R. Souèges, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3167.

(6) R. Souèges, *La Cinématique de la vie*, Flammarion, Paris, 1954, p. 63.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaison des effets du bromure d'allyltriméthylammonium et de l'acide gibbérellique sur le développement d'espèces du genre* Beta. Note de M. **Jacques Margara**, présentée par M. Raoul Combes.

Le bromure d'allyltriméthylammonium présente un effet inhibiteur sur l'élongation caulinaire des espèces du genre *Beta*. Chez les espèces caulescentes aucune action sur la floraison n'a été observée. Chez *B. vulgaris*, une partie des plantes traitées après vernalisation sont demeurées végétatives, conservant le port en rosette. Des traitements par l'acide gibbérellique ont annulé cette inhibition.

Nous savons que plusieurs substances ayant une structure voisine de celle de la choline présentent sur la régulation du développement, des effets souvent opposés à ceux de l'acide gibbérellique ([1]) à ([5]).

Il nous a donc paru intéressant de comparer les effets du bromure d'allyltriméthylammonium et de l'acide gibbérellique sur le développement de la Betterave bisannuelle et des espèces de *Beta* toujours caulescentes.

Dans le cas de *B. vulgaris* L. (variété sucrière Klein Wanzleben E) nous avons utilisé des clones obtenus par sectionnement du tubercule en quatre parties afin de contrôler l'hétérogénéité génétique du matériel. Dans une première expérience, les plantes, semées en champ le 11 avril 1960, ont été vernalisées par le froid de l'hiver. Elles ont été sectionnées et transportées dans la serre le 4 janvier 1961. Elles ont été alors maintenues en jour de 24 h, l'éclairement d'appoint d'une intensité d'environ 2 000 lx étant fourni par des lampes à incandescence.

Le bourgeon principal avait été supprimé en automne. Avant de commencer les traitements, les nombreux bourgeons axillaires qui s'étaient développés ont été détruits à l'exception d'un seul par plante, les bourgeons conservés étant choisis de manière que les quatre bourgeons des quatre plantes d'un même clone soient dans le même état apparent de développement.

Les quatre plantes provenant d'un même tubercule ont été soumises à quatre traitements différents : l'acide gibbérellique et le bromure d'allyltriméthylammonium étaient appliqués séparément sur deux plantes et simultanément sur une troisième; la quatrième plante était conservée comme témoin. 17 traitements (généralement 2 par semaine) ont été effectués du 18 janvier au 3 mars. Les traitements étaient réalisés par dépôt de la solution dans une fente pratiquée au niveau du « collet ». Les doses employées (par plante et par traitement) étaient : 0,10 ml de solution 10^{-2} M (soit 346 μg) d'acide gibbérellique, 0,20 ml de solution 10^{-2} M (soit 360 μg) de bromure d'allyltriméthylammonium.

Le tableau ci-dessous montre que l'acide gibbérellique a accru l'élongation caulinaire tandis que le bromure d'allyltriméthylammonium a diminué l'allongement des entre-nœuds.

Comparaison des effets du bromure d'allyltriméthylammonium et de l'acide gibbérellique sur le développement de Beta vulgaris *L.*

	Traitement.	Nombre de plantes observées	Nombre de plantes ayant atteint à la date des observations le stade indiqué. Rosette.	Élongation.	Boutons floraux.	Floraison.	Longueur moyenne de la tige (cm).
Observations du 15 février (après 8 traitements)	Témoins	23	4	11	8	0	11
	Acide gibbérellique	23	0	8	15	0	23
	Bromure d'allyltriméthylammonium	22	9	10	3	0	3
	Acide gibbérellique + bromure d'allyltriméthylammonium	18	0	9	9	0	25
Observations du 8 mars (après 17 traitements)	Témoins	16	3	3	3	7	41
	Acide gibbérellique	14	0	1	4	9	67
	Bromure d'allyltriméthylammonium	16	5	3	6	2	19
	Acide gibbérellique + bromure d'allyltriméthylammonium	13	0	0	6	7	60

A la suite du traitement par le bromure d'allyltriméthylammonium, cinq plantes sont demeurées en rosette. Sur les autres plantes, le nombre de rameaux floraux et de glomérules a été réduit; un net retard dans le développement a été observé. L'acide gibbérellique, au contraire, a généralement avancé la date de la floraison par rapport aux témoins.

Lorsque les deux produits ont été employés simultanément, la longueur moyenne de la tige, à la fin de l'expérience, a été comparable à celle des plantes traitées par l'acide gibbérellique agissant seul; dans une autre expérience, elle a été intermédiaire entre les longueurs des plantes traitées par l'un ou par l'autre des deux produits.

Tandis que la variété de *B. vulgaris* étudiée est nettement bisannuelle, à besoin de vernalisation et de jours longs, et présente un port en rosette lié à la phase végétative, les espèces de la section *Patellares* sont toujours caulescentes et paraissent indifférentes à la photopériode.

Des traitements par le bromure d'allyltriméthylammonium, effectués sur *B. patellaris* Moq. et *B. procumbens* Chr. Sm., ont réduit la longueur de la tige, par rapport aux témoins (de 27 à 39 % selon l'espèce et l'expérience). Mais aucun effet sur la floraison n'a été observé.

En conclusion, la diminution de l'allongement caulinaire provoquée par le bromure d'allyltriméthylammonium a été observée aussi bien chez *B. vulgaris*, après vernalisation, que chez les espèces toujours caulescentes *B. patellaris* et *B. procumbens.*

Dans le cas de *B. vulgaris*, les plantes qui sont demeurées en rosette sous l'effet du traitement sont restées végétatives en jour long tandis que

leurs témoins du même clone fleurissaient. Les plantes qui se sont allongées, bien que présentant le plus souvent une réduction du nombre de fleurs par rapport aux témoins, n'ont pas développé de rosettes foliaires en position terminale. Il semble donc que l'effet du traitement par le bromure d'allyltriméthylammonium ne soit pas comparable à l'action dévernalisante des jours courts.

Dans le cas des espèces caulescentes, la diminution de l'allongement caulinaire provoquée par le bromure d'allyltriméthylammonium ne s'est accompagnée d'aucun effet apparent sur la floraison et sur la fructification.

(1) N. E. Tolbert, *The J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 475.
(2) N. E. Tolbert, *Plant Physiol.*, 35, 1960, p. 380.
(3) S. H. Wittwer et N. E. Tolbert, *Amer. J. Bot.*, 47, 1960, p. 560.
(4) S. H. Wittwer et N. E. Tolbert, *Plant Physiol.*, 35, 1960, p. 871.
(5) R. S. Lindstrom et N. E. Tolbert, *Michigan Agric. Exp. Sta. Quart. B.*, 42, 1960, p. 917.

(*Centre National de Recherches agronomiques, Versailles.*)

CHIMIE CELLULAIRE. — *Détermination quantitative de la lignification dans les cultures de tissus végétaux.* Note (*) de MM. **André Robert** et **Fernand Barnoud**, présentée par M. René Souèges.

L'utilisation d'une méthode de semi-microdosage de la lignine par oxydation de l'insoluble à l'acide sulfurique a permis de mettre en évidence, dans les membranes des tissus végétaux cultivés *in vitro*, l'existence d'une fraction ligneuse qui représente une part importante des polymères constitutifs insolubles dans l'eau.

Le processus de lignification des tissus végétaux cultivés *in vitro* a déjà fait l'objet de nombreux travaux. P. Nobécourt en 1957 [1] et R. J. Gautheret en 1959 [2] ont fait une mise au point des résultats acquis dans ce domaine.

La nature exacte de la fraction membranaire qui présente les colorations sélectives de la lignine, telles que celles données par la réaction de Wiesner et celle de Maüle, n'est pas connue. Ph. Traynard et F. Barnoud [3] ont pu montrer qu'une proportion importante des constituants membranaires se solubilisait par l'action du chlorite de sodium ou par celle des solvants hydrotropiques, mais ils n'ont pu établir le caractère aromatique des substances isolées.

Afin de suivre l'évolution quantitative du complexe lignifiant dans diverses conditions de culture *in vitro*, nous avons mis au point une semi-microméthode de dosage de la lignine applicable à des quantités de substances membranaires de l'ordre de 30 à 50 mg.

Cette méthode s'est inspirée de la norme TAPPI-T 222 *m*-54 (dosage de la lignine dans les bois) et de la norme AFNOR-T 12.010 (dosage de la lignine résiduelle dans les pâtes à papier chimiques blanchies).

L'oxydation du résidu d'attaque sulfurique est effectuée au bain-marie bouillant par une solution de bichromate de potassium N/10 et d'acide sulfurique ($d = 1{,}83$). Le bichromate restant est dosé par potentiométrie à l'aide d'une solution titrée de sel de Mohr.

De la quantité de bichromate utilisée pour oxyder le résidu ligneux d'hydrolyse on peut déduire le taux de lignine renfermé dans les substances membranaires. A cet effet, on établit, pour chaque souche, la correspondance entre le bichromate titré et le poids de lignine en effectuant, parallèlement aux dosages volumétriques, une détermination pondérale du taux de lignine (précision : 1/100e de milligramme).

Quelques-uns des résultats obtenus par cette méthode à partir des diverses souches de tissus d'arbre, sont groupés dans le tableau ci-après. Les teneurs en lignine sont rapportées à 100 mg de substances membranaires (poids sec absolu) après entraînement des polyholosides et polyuronides hydrosolubles et après corrections pour les cendres et l'azote protéique.

Souches de tissus d'arbre.	Milieu de culture.	Lignine dosée par oxydation dans l'insoluble à l'acide sulfurique à 72 % (%).	Méthoxyles sur lignine sulfurique (%).
Syringa vulgaris L., souche 1953 ([4]), tissus accoutumés...........	Knop-Saccharose 3 %	25,9	8,7
Syringa vulgaris L., souche 1953 ([4]), tissus accoutumés...........	Knop-Glucose 3 %	26,6	9,4
Carpinus Betulus L., souche 1954 ([5]), tissus normaux..............	Knop-Acide indol-β-acétique 0,1 mg/l Glucose 3 %	39,7	6,7
Sequoia sempervirens (*), souche 1958, tissus normaux..............	Knop-Acide 2.4-dichloro-phénoxyacétique 1 mg/l Glucose 3 %	53,5	3,8
Sequoia sempervirens (*), souche 1958, tissus normaux..............	Id. Saccharose 3 %	67,8	3,7

(*) Souches isolées en 1958 par F. Barnoud dans le laboratoire du Docteur Ball aux États-Unis.

Ces résultats montrent que la fraction « lignine » est quantitativement très variable d'une souche à l'autre et qu'elle peut représenter une partie importante de l'ensemble des constituants membranaires.

Les valeurs en méthoxyles des lignines isolées, nettement différentes, laissent à penser que la nature de la lignine élaborée dans ces diverses souches doit être très variable.

Des études sont en cours sur l'évolution qualitative et quantitative de cette fraction membranaire en fonction de diverses conditions de nutrition des souches de tissus d'arbres.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

([1]) P. Nobécourt, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 104, nos 9-10, 1957, p. 623.

([2]) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux. Techniques et réalisations*, Masson, Paris, 1959, 863 pages.

([3]) Ph. Traynard et F. Barnoud, *Bull. A.T.I.P.*, 6, 1957, p. 237.

([4]) F. Barnoud, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2008.

([5]) F. Barnoud, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1508.

(*Groupe « Biochimie du Bois » de l'Ecole Française de Papeterie, Grenoble.*)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Activité fongicide comparée de corps isomères : examen de quelques dérivés chlorés des crésols.* Note de Mme **Mireille Moreau**, présentée par M. Roger Heim.

Application du test sur la répression de la phase linéaire de croissance de plusieurs Champignons à des dérivés mono- et dichlorés ainsi qu'aux crésols ayant servi à leur synthèse. La sensibilité de la technique montre que deux isomères peuvent avoir des activités fongicides très différentes.

Nous avons signalé (1) l'action curative du dichloro-(*m*, *p*) crésoxypentaéthylène glycol (sapractyl A_5) sur les œillets atteints de dépérissement. Le sapractyl A_5, produit industriel, est un mélange d'isomères en proportions mal définies. Nous avons obtenu, du fabricant, la synthèse d'une partie des sapractyls isomères dont la présence est vraisemblable dans le produit industriel : il s'agit de dérivés mono- et dichlorés des ortho-, méta- et paracrésols.

A côté de l'étude de leur activité biologique sur les plantes supérieures, nous avons éprouvé la sensibilité du test récemment décrit (2) sur l'*Activité fongicide comparée de substances à structures chimiques voisines.*

Les sapractyls étant solubles dans l'eau nous avons au cours de quatre séries d'essais différents utilisé l'eau ou l'alcool éthylique comme solvant. Si les concentrations limites d'activité sont un peu différentes avec les deux solvants, dans tous les cas, l'ordre de classement des composés reste le même.

Tableau I.

	Fusarium roseum.	*Rhizoctonia solani.*	*Thielaviopsis paradoxa.*	*Pythium splendens.*
Ortho	0,5 %	0,1 %	0,05 %	1 %
Méta	0,5	0,2	0,2	0,5
Para	1	0,2	0,5	1
Jr 40	0,2	0,05	0,5	2
Jr 44	10	0,2	5	5
Jr 42	0,5	0,05	0,5	1
Jr 33	1	0,1	0,5	5
Jr 41	0,2	0,02	0,2	2
Jr 37	0,2	0,02	0,1	0,5
Jr 50	0,1	0,05	0,5	2
A_5	0,2	0,1	0,2	5

Les corps examinés sont les suivants :

a. ortho, méta et paracrésols ayant servi aux synthèses;

b. dérivés monochlorés :

JR 40 : noyau ortho, Cl en 4,
JR 44 : » » » 6,
JR 42 : » méta, » 4,
JR 33 : » para, » 2;

c. dérivés dichlorés :

JR 41 : noyau ortho, Cl en 4-6,
JR 37 : » méta, » 4-6,
JR 50 : » para, » 4-6,
A_5 : produit industriel.

Leur limite d'activité a été déterminée dans le tableau I.

La comparaison des données précédentes et l'examen des caractères culturaux des espèces donnent lieu aux conclusions suivantes :

1° Il est déjà possible de différencier l'action toxique des crésols dont l'activité décroissante est la suivante : ortho-méta-para, exception faite pour le *Pythium* plus sensible au métacrésol.

2° Dans leur ensemble l'activité des sapractyls semble moins liée au noyau crésol qu'à la position du Cl. Les composés di- sont en général mieux placés que les monochlorés. Le *Pythium* montre toutefois une sensibilité grande pour le métacrésol puisque les composés les plus efficaces sont respectivement JR 37 et JR 42.

3° Les sapractyls monochlorés, par ordre d'activité décroissante se classent ainsi : JR 40-JR 42-JR 33-JR 44; or JR 40 et JR 44 ont tous deux des noyaux orthocrésol, seule la position relative du Cl (en 4 ou en 6) varie : cela suffit pour diminuer de 2,5 à 50 fois selon les Champignons le pouvoir toxique.

De même si nous comparons JR 40 et JR 33, ces deux corps ont simplement les deux radicaux Cl—CH_3 intervertis en 2-4 la position 6 étant inoccupée : JR 40 est de 2 à 5 fois plus toxique que son isomère.

4° Les sapractyls dichlorés, par ordre d'activité décroissante, se classent ainsi : JR 37-JR 41-JR 50.

Tous ont en commun un Cl en 6 mais JR 50 a les positions 2 et 4 occupées et JR 41 la position 2; JR 37 a la position 2 libre.

A_5, mélange industriel, est le moins actif de la série.

5° Remarquons que le JR 40, bien que monochloré, se classe immédiatement après JR 37 et JR 41.

Si nous ajoutons que certains de ces corps sont très phytotoxiques et d'autres pas, ce qui fait l'objet de travaux parallèles de notre part, nous pensons que de tels résultats peuvent présenter quelque intérêt pour les chimistes et les phytopathologistes à la recherche de fongicides actifs et non dommageables aux plantes à soigner.

(1) M. Moreau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2855.
(2) C. et M. Moreau, *Bull. Soc. Mycol. Fr.*, 77, 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Cryptogamie, Muséum National d'Histoire naturelle, Paris.*)

PROTISTOLOGIE. — *Sur la structure bicellulaire des spores de* Telomyxa *cf.* glugeiformis *Léger et Hesse*, 1910, *parasite des nymphes d'*Ephemera (*France*, *Roumanie*) *et les nouveaux sous-ordres des Microsporidies*, Monocytosporea *nov. et* Polycytosporea *nov.* Note (*) de M. **Radu Codreanu**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

J'ai trouvé dans les nymphes d'*Ephemera danica* de plusieurs cours d'eau des monts Apuseni (Transylvanie) une Microsporidie très voisine sinon identique à la singulière *Telomyxa glugeiformis* Léger et Hesse, 1910, qui n'a plus été revue depuis sa découverte en France ([1]). On la prendrait pour une *Plistophora*, d'après ses sporontes arrondis, ayant 8-32 spores et respectivement un diamètre de 12-20 μ (*fig.* 2 et 3). Elle communique une couleur blanc crayeux à toutes les nappes adipeuses de l'Éphémère-hôte et entrave la métamorphose de celle-ci. Elle diffère surtout de l'espèce de Léger et Hesse par ses spores ellipsoïdales, qui mesurent jusqu'à 7 μ de long et 4 μ de large, aux deux pôles pareillement arrondis, et qui sont loin d'apparaître homogènes sur le vivant. Elles offrent nettement deux grands espaces clairs, contigus à un anneau équatorial plus dense, pourvu de quelques granules réfringents et proéminant légèrement sur les côtés (*fig.* 1). Notons l'absence de la vacuole basale caractéristique des spores de la plupart des Microsporidies.

L'application de la technique de Feulgen m'a permis d'éclaircir définitivement leur structure et de justifier la place à part de *Telomyxa* parmi les Microsporidies, mais nullement dans le sens initial de Léger et Hesse. Vu ses spores dicapsulées, émettant à chaque extrémité un filament polaire, ces auteurs en avaient fait le sous-ordre des *Dicnidea* Léger et Hesse, 1922, opposé à celui des *Monocnidea* Léger et Hesse 1922, englobant le reste des Microsporidies, munies d'une seule capsule polaire ([2]). Or, en réalité, les spores de *Telomyxa* se distinguent de celles de toutes les Microsporidies actuellement connues, non pas du fait qu'elles possèdent deux capsules polaires, mais parce que chacune est exactement le double des autres spores, soit l'équivalent de *deux spores complètes*, *indissolublement réunies*. L'anneau équatorial de chaque spore, considéré à tort comme l'emplacement du germe, n'est en fait qu'un épaississement de l'enveloppe sporale. Il délimite deux loges renfermant chacune un sporoplasme, dont le noyau central, plus ou moins condensé, polymorphe, simple ou double, donne une réaction Feulgen absolument nette (*fig.* 4).

Après l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique normal à 60°C, les spores de *Telomyxa* colorées à l'hématoxyline ferrique et observées au contraste de phase selon la modification du Docteur C. J. Ciurea, présentent autour du sporoplasme de chaque loge, un peloton sidérophile à plusieurs spires parti-

culièrement nettes (*fig.* 5). C'est ce qui réalise l'état dicapsulé, seul relevé par Léger et Hesse. En réalité, il ne semble pas y avoir de véritables capsules, les filaments polaires étant simplement pelotonnés à la périphérie de chaque sporoplasme et spécialement visibles dans ce genre. Les spores éclatées délivrent un filament d'environ 60 μ à chaque pôle, se colorant en bleu par le Mallory et portant souvent une boule exiguë à son extrémité (*fig.* 6 et 7).

Ces spores manifestement *sui-generis* de *Telomyxa*, que je désignerai comme *biloculées* ou *diplospores*, proviennent chacune d'une couple de sporoblastes accolés à l'intérieur du sporonte. Elles ne sauraient être comparées aux sporontes disporés des *Glugea* ou *Perezia*, qui se disjoignent tôt ou tard en deux spores indépendantes. Par contre, ici les unités sporales ont chacune une double constitution complète, évoquant jusqu'à un certain point les *Giardia* (*Lamblia*) parmi les Flagellés.

Les données que je présente tendent à raffermir la position unique de *Telomyxa* parmi les Microsporidies, mise en doute par des auteurs récents [Reichenow ([3]), Jirovec et collaborateurs ([4]), Weiser ([5])]. Mais elles nous obligent à corriger l'ancienne conception de Léger et Hesse (1910, 1922) et à réviser en conséquence toutes les catégories systématiques qui s'y rattachent. Le genre *Telomyxa* (Léger et Hesse, 1910) emend. Codreanu et la famille des *Telomyxidæ* (Léger et Hesse, 1910) emend. Codreanu, sont désormais à définir par leurs spores ellipsoïdales *dédoublées* ou *diplospores*, dont chaque conjoint possède un sporoplasme et un filament polaire. Pour cette raison, les deux sous-ordres *Monocnidea* et *Dicnidea* Léger et Hesse, 1922, deviennent caducs et je propose de les remplacer comme suit :

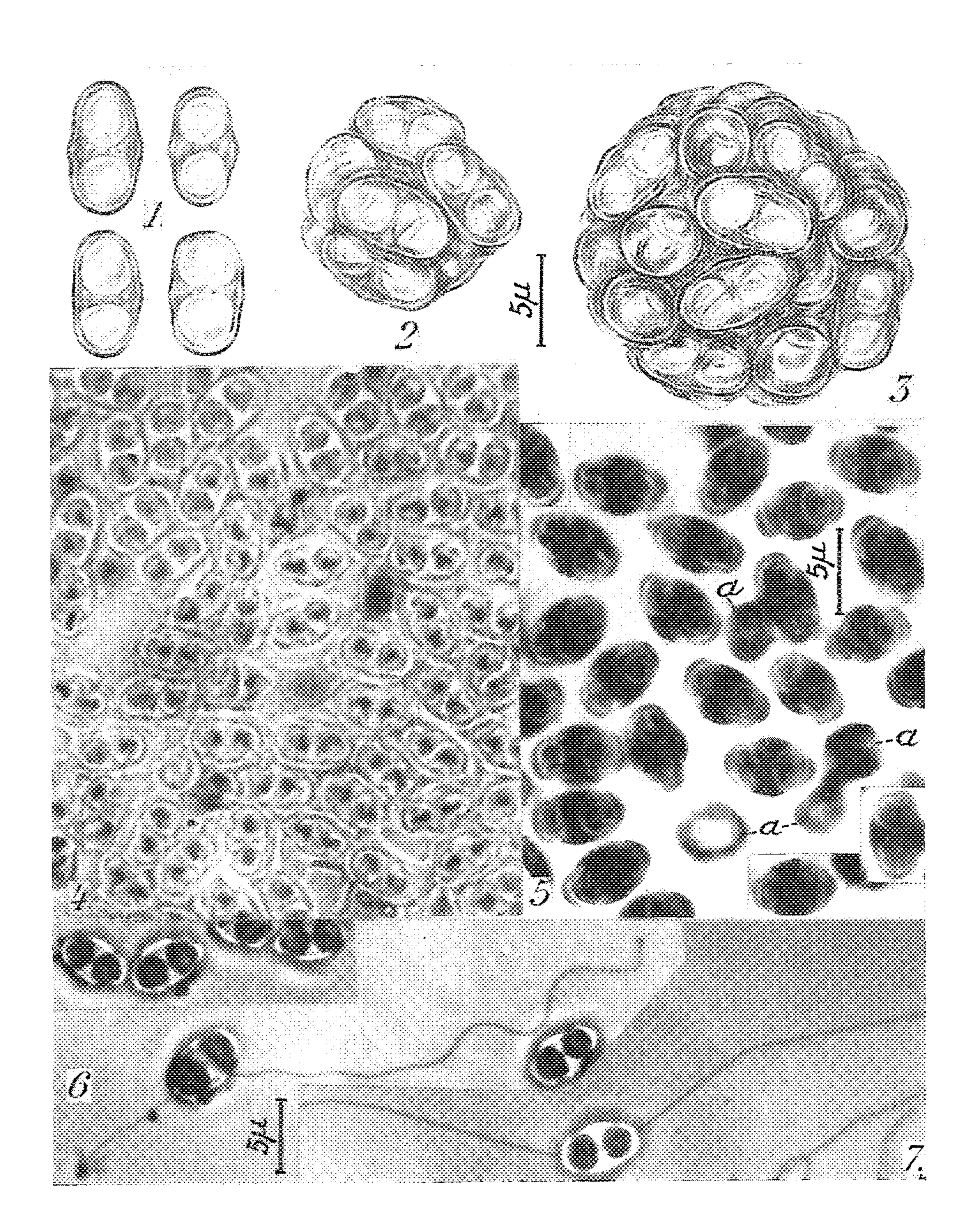
Sous-ordre 1 : *Monocytosporea* nov. (syn. *Monocnidea* Léger et Hesse 1922) comprenant la plupart des Microsporidies, sporontes mono- ou polysporés se résolvant en un nombre variable de *spores indépendantes*.

Sous-ordre 2 : *Polycytosporea* nov. (syn. *Dicnidea* Léger et Hesse 1922) uniquement représenté par le genre *Telomyxa*, à sporontes polysporés, donnant des *spores conjuguées*, *biloculées* ou *diplospores*.

Les spores de toutes les Microsporidies, malgré les différences séparant les deux sous-ordres définis ci-dessus, montrent qu'un sporoplasme nucléé est toujours accompagné d'un seul filament polaire, pelotonné à sa périphérie sous la paroi sporale. On ne saurait donc plus faire état des deux préten-

EXPLICATION DES FIGURES.

Telomyxa cf. *glugeiformis* Léger et Hesse du tissu adipeux des nymphes d'*Ephemera danica*, Roumanie. — Fig. 1 : Spores isolées. — Fig. 2, 3 : Sporontes à 8 et 32 spores. — Fig. 1-3 : Croquis *in vivo* (G × 2 700). — Fig. 4 : Structure bicellulaire des spores, frottis, Feulgen (G × 2100). — Fig. 5 : Diplospores montrant l'anneau équatorial et le filament polaire pelotonné dans chaque loge, hydrolyse HCl, hématoxyline ferrique; *a*, anneaux détachés (G × 2 500). — Fig. 6, 7 : Expulsion de deux filaments polaires par chaque spore, Mallory (G × 2100). — Fig. 4-7 : Contraste de phase et photographies du Docteur C. J. Ciurea.


1
2
5µ
3
4
5µ
a
a
a
5
6
5µ
7

dues capsules polaires pour rapprocher *Telomyxa* des Myxosporidies, comme l'avaient cru Léger et Hesse (1910). Les diplospores de *Telomyxa* suggèrent néanmoins des affinités possibles avec la sporogenèse des Myxosporidies disporées, et j'y reviendrai après avoir élucidé le cycle évolutif de la première.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 411.

(2) *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 327.

(3) DOFLEIN et REICHENOW, *Protozoenkunde*, Iena, 1953, p. 1028.

(4) *Protozoologie*, Prague, 1953, p. 366.

(5) *Trans. First Intern. Conf. Insect Pathology*, Prague, 1958, p. 278.

(6) La *Telomyxa* signalée chez divers Muscides par Fantham et Porter (*Proc. Zool. Soc. London*, 130, 1958, p. 160, *fig.* 25-35) reste douteuse jusqu'à plus ample informé.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences naturelles, Bucarest.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *La nidation de la Ratte et la dose d'œstrogène nécessaire.* Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos**, transmise par M. Robert Courrier.

L'injection unique de 0,1 μg d'œstradiol s'est révélée suffisante pour obtenir la nidation chez la Ratte castrée au 4e jour de la gestation et traitée à la progestérone. Une certaine proportionnalité a été remarquée entre le nombre des animaux qui nident et les doses allant de 0,01 à 0,1 μg.

Nous avons déjà apporté, dans des Communications antérieures, nos observations sur la nécessité de l'intervention œstrogénique pour la réalisation de l'ovoimplantation chez la Ratte ([1]), ([2]).

La méthode du transfert des blastocystes d'utérus à utérus, permettant un contrôle rigoureux des apports hormonaux, a été particulièrement indicative de cette nécessité. La nidation chez l'hôte castré se réalisa seulement dans les cas où, à un traitement progestéronique, a été associée une injection unique de 0,5 μg d'œstradiol ([2]).

Nous apportons, dans la présente Note les résultats de nos expériences effectuées dans le but d'évaluer la dose minimale d'œstrogène, nécessaire à la réalisation de la nidation chez la Ratte castrée au 4e jour de la gestation et traitée à la progestérone.

Des rattes Wistar de 180 ± 20 g ont été castrées vers la 72e heure de la gestation et ont reçu depuis 5 mg de progestérone par jour. La dose à tester de 17-β-œstradiol dans 0,5 ml d'huile d'olives, a été injectée, en une seule fois, le 10e jour de la gestation, par voie sous-cutanée. Une première laparatomie a été pratiquée 60 h plus tard. Le lendemain, tous les animaux ont reçu encore 0,1 μg d'œstradiol. Une seconde laparatomie a été réalisée après trois jours. Les animaux qui n'ont pas nidé ont été traités, cette fois-ci, avec 0,5 μg d'œstradiol et examinés dans les mêmes délais.

Dans les conditions de nos expériences, la dose de 0,1 μg d'œstradiol s'est révélée largement suffisante pour obtenir le maximum de l'effet œstrogénique. Une certaine proportionnalité a été remarquée entre le nombre des animaux qui nident et les doses allant de 0,01 à 0,1 μg.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau I.

Les besoins d'une seule intervention œstrogénique à des doses très faibles augmentent l'intérêt que présente l'étude du mode d'action de l'hormone pour la compréhension du mécanisme de la nidation utérine de l'œuf.

Kraicer et Shelesnyak ont mis en évidence une brève période de conditions optimales pour la décidualisation au cours de la progestation chez la Ratte ([3]). Comme ces auteurs le pensent, elle serait la conséquence d'une

décharge d'œstrogène puisque des conditions semblables ont été réalisées chez l'animal castré traité à la progestérone par l'adjonction d'œstrogène quelques heures avant le stimulus ([4]).

TABLEAU I.

Nombre d'animaux par groupe.	Œstradiol. Dose à éprouver (μg).	1re laparatomie. — Nombre d'animaux avec nidations.	2e laparatomie. Nombre d'animaux ayant nidé après 0,1 μg d'œstradiol.	3e laparatomie. Nombre d'animaux ayant nidé après 0,5 μg d'œstradiol.	Nombre d'animaux trouvés gestants.	Nombre d'animaux ayant nidé à la 1re laparatomie par rapport au nombre des animaux gestants (%).
5..........	0,1	4	0	0	4	100
9..........	0,05	7	1	0	8	87,5
9..........	0,025	3	4	0	7	42,8
9..........	0,01	0	7	0	7	0
6..........	0,005	0	4	0	4	0

Le rôle du blastocyste du Rat dans les interactions qui aboutissent aux intenses modifications endométriales que sa nidation excentrique nécessite, est plutôt passif. L'endomètre doit compenser cette passivité d'où le besoin, dans cette espèce, d'une haute sensibilité endométriale. L'œstrogène à des faibles doses, semble assurer ce besoin permettant en plus le maximum de la réponse utérine.

Son action peut être multivalente. Elle est certainement liée à l'augmentation de la perméabilité capillaire que nous considérons comme la condition-clef de la décidualisation physiologique ou expérimentale ([1]), ([4]), ([5]).

(*) Séance du 2 octobre 1961.

([1]) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 241, 1960, p. 3073.
([2]) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2306.
([3]) P. F. Kraicer et M. C. Shelesnyak, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3213.
([4]) A. Psychoyos, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1384.
([5]) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1515.

(*Laboratoire de Morphologie Expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

NUTRITION. — *Quelques aspects des relations nutritionnelles entre la gestation et la lactation chez la Truie.* Note (*) de MM. **Emmanuel Salmon-Legagneur** et **Raymond Jacquot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Alors que la quantité de lait produit par la Truie dépend essentiellement du niveau alimentaire imposé pendant la lactation, la composition de ce lait peut être affectée par le niveau alimentaire de gestation. La possibilité de la participation des graisses corporelles à l'élaboration des lipides du lait est envisagée.

Cette expérience fait suite à une autre dans laquelle nous avions examiné l'influence sur le comportement des truies gestantes de deux niveaux alimentaires, haut et bas, d'un même régime équilibré [2].

Vingt-huit truies de race Yorkshire provenant de cette dernière expérience étaient réparties après la naissance des portées en quatre lots de façon à réaliser les niveaux nutritionnels suivants : haut pendant la gestation et la lactation (H-H), haut pendant la gestation et bas pendant la lactation (H-B), bas pendant la gestation et haut pendant la lactation (B-H), bas pendant la gestation et la lactation (B-B). Dans tous les cas, il s'agissait d'un régime équilibré distribué *ad libitum* pour le haut niveau et en quantité restreinte d'environ 50 % pour le bas niveau.

Pendant la lactation, d'une durée de deux mois, le nombre des porcelets sous les mères était égalisé et maintenu à 8 par portée. On notait les renseignements suivants : quantité et composition du lait produit [selon des techniques précédemment décrites [3]], variations du poids vif, variations de l'épaisseur du tissu adipeux sous-cutané dorsal (par sondage ultrasonore).

Production laitière. — Les résultats moyens par lot sont indiqués dans le tableau I :

Tableau I.

Productions laitières.

Lots.	Quantité de lait produite (kg).	Composition du lait (%). Matières azotées.	Lipides.	Lactose.	Calories pour 100 g.	Production calories (Th).	Indice d'iode.
H-H	347	5,9	7,0	5,5	120	416	62
H-B	280	6,2	7,4	5,4	125	350	63
B-H	315	6,3	6,1	5,6	115	361	58
B-B	270	5,7	6,4	5,5	113	306	62

Quantitativement, les productions laitières les plus élevées sont obtenues chez les truies abondamment nourries pendant la lactation (lots H-H et B-H) Une alimentation large pendant la gestation stimule également, dans une certaine mesure, la production laitière, mais est incapable de faire face à un déficit alimentaire important pendant la lactation (lot H-B).

Du point de vue qualitatif, le lait des truies bien alimentées pendant la gestation (lots H-H et H-B) a des teneurs notablement plus élevées en

lipides que celui des truies restreintes pendant cette même période, même si ces dernières sont bien alimentées ensuite (lot B-H). Il s'ensuit que la valeur calorifique des laits n'est pas la même (elle est maximale pour le lot H-B). Toutefois, la quantité l'emporte sur la qualité comme le montrent les valeurs énergétiques des productions.

Le fait que l'indice d'iode des lipides du lait du lot B-H soit plus faible que celui des autres lots peut indiquer que l'origine de ces sécrétions est susceptible de varier légèrement.

Variations du poids vif et des réserves lipidiques. — Pendant la lactation, les truies de tous les lots perdent du poids et du tissu adipeux (tableau II) :

TABLEAU II.

Variations corporelles.

Lots.	Perte de poids des truies pendant la lactation. kg.	% de poids à la parturition.	Variation du tissu adipeux sous-cutané (mm).
H-H	44	16	− 7,5
H-B	59	20	−18,2
B-H	4	2	− 1,3
B-B	40	18	−12,2

La perte de poids dépend des conditions de la gestation et de la lactation : elle est d'autant plus prononcée que le niveau de gestation est haut et celui de lactation bas (lot H-B). A l'inverse, les truies restreintes pendant la gestation et bien nourries pendant la lactation ne perdent pratiquement pas de poids (lot B-H). C'est là un phénomène remarquable qu'il convient de souligner et qui confirme entièrement nos résultats antérieurs obtenus sur le Rat (4) ou sur la Truie (5). Il montre une fois de plus la grande labilité des gains de gestation qui disparaissent presque entièrement, quelles que soient les conditions alimentaires au cours de la lactation.

Le fait que les variations de l'épaisseur du tissu adipeux sous-cutané restent parallèles à celles du poids vif, indique qu'une fraction sans doute importante de la perte de poids pendant la lactation provient du catabolisme des lipides de réserve. Il n'est pas sans intérêt de souligner ici que ce sont les truies qui ont perdu le plus de poids et donc le plus de tissu adipeux (lot H-B) qui ont produit le lait le plus riche en lipides et le plus insaturé. A l'opposé, les truies du lot B-H qui ont perdu peu de poids sont aussi celles dont le lait est le moins riche en graisse et le plus saturé. On peut donc penser, qu'en cas de déficit alimentaire pendant la lactation, une partie notable des graisses du lait peut provenir des lipides corporels.

En conclusion, les résultats obtenus ici sur truies sont en tous points comparables à ceux obtenus sur rattes dans des conditions analogues. Ils montrent avant tout que la production laitière de ces femelles est

influencée par le niveau alimentaire de lactation, mais aussi, sur le plan qualitatif, par le niveau alimentaire de gestation. Ces résultats mettent donc l'accent sur la complexité des relations métaboliques qui s'établissent entre la gestation et la lactation chez ces espèces.

(*) Séance du 18 septembre 1961.

(1) Avec la collaboration technique de J. Rettagliati, Hélène Moutel et Colette Baudrillart.

(2) E. Salmon-Legagneur et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1497.

(3) E. Salmon-Legagneur, *Ann. Zootech.*, 8, 1959, p. 93.

(4) J. Périssé et E. Salmon-Legagneur, *Arch. Sc. Physiol.*, 14, 1960, p. 105.

(5) E. Salmon-Legagneur et R. Jacquot, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 46, 1960, p. 445.

(*Station de Recherches sur l'Élevage, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise* et *Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Recherches sur la biologie des animaux myrmécophiles* (1) : *L'adoption des* Paussus favieri *Fairm. par une nouvelle société de* Pheidole pallidula *Nyl.* Note (*) de M. **Georges Le Masne**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

On sait qu'en bien des cas, il n'est point trop malaisé de faire accepter des animaux myrmécophiles par des Fourmis appartenant à l'espèce-hôte normale (ou à *l'une* des espèces-hôtes, quand la spécificité n'est pas rigoureuse), mais faisant partie d'une société différente de celle où ils ont été découverts. Après un certain délai (et, durant la période transitoire, les Fourmis manifestent souvent des réactions agressives), le Myrmécophile introduit dans la nouvelle fourmilière est toléré, et l'on voit s'établir entre lui et ses hôtes les mêmes relations qu'entre Fourmis et Myrmécophiles découverts dans le même nid. Quand cette *adoption* est réussie, les réactions d'hostilité disparaissent rapidement, soit de manière définitive, soit au moins pour une longue période (2).

Pour beaucoup de Myrmécophiles, il est hors de doute que des faits analogues, dans les conditions naturelles, jouent un rôle important dans leur aptitude à passer d'un nid à un autre, donc à assurer la dispersion et le maintien de l'espèce.

Cette possibilité d'adoption est utilisée très largement dans l'étude éthologique des animaux myrmécophiles, et j'y ai eu recours bien souvent, après beaucoup d'autres auteurs.

Mais, en général, l'attention n'est pas attirée sur le fait que les Fourmis utilisées dans des expériences de ce genre proviennent d'une région, voire d'un biotope, où l'espèce de Myrmécophile en cause est présente. De ce fait, on ignore, dans la plupart des cas, dans quelle mesure la société de Fourmis en expérience a pu, dans un passé plus ou moins récent, héberger déjà des Myrmécophiles appartenant à l'espèce étudiée. Souvent même il est possible que la société (dont on n'a pu prélever qu'un fragment) héberge présentement, dans les régions profondes du nid, des Myrmécophiles de cette espèce.

On ignore, autrement dit, dans quelle mesure ces Fourmis fréquentent, ou ont fréquenté plus ou moins récemment, l'espèce de Myrmécophile étudiée, et peuvent, de ce fait, se trouver familiarisées avec ces commensaux, être habituées à eux, *dans la mesure où des phénomènes d'accoutumance prolongée, d'habituation lente, peuvent se trouver en cause*, et être nécessaires à la réussite de l'adoption du commensal par ses hôtes. Précisément, les conditions habituelles (Fourmi et Myrmécophile recueillis dans la même région) ne permettent pas de séparer, dans le mécanisme de cette adoption, les faits qui peuvent relever d'une lente *habituation* (avec disparition des réactions agressives par une lente accoutumance), et ceux qui peuvent

constituer un *comportement inné*, spécifique, caractéristique de l'espèce de Fourmi étudiée, apte à se manifester presque d'emblée, après une très rapide familiarisation.

J'ai pensé qu'il serait possible de tenter cette analyse en mettant en contact, non plus des animaux qui habitent le même biotope ou la même région, mais des Myrmécophiles à répartition géographique bien délimitée, et des Fourmis (appartenant à l'espèce-hôte normale), *provenant d'une région où le Myrmécophile étudié n'existe pas*. L'adoption serait-elle alors impossible, ou difficile, ou du moins revêtirait-elle une forme différente ?

Le Coléoptère *Paussus* (*Edaphopaussus*) *favieri* Fairm. et la Fourmi *Pheidole pallidula* Nyl., son hôte normal, m'ont paru constituer des éléments favorables à la réalisation de cette expérience. En effet, *Paussus favieri*, espèce la plus septentrionale de la famille des Paussides, et qui se trouve en France à la limite Nord de son aire de répartition, ne s'y rencontre que dans une zone limitée : dans la région côtière du département des Pyrénées-Orientales, dans sa partie la plus méridionale [3]. Par contre, *Pheidole pallidula* occupe en France une aire beaucoup plus vaste, qui recouvre toutes les régions point trop élevées du Midi : on la trouve non seulement dans les Pyrénées-Orientales, mais en Dordogne comme dans la région de Toulouse, et dans la plus grande partie du Languedoc et de la Provence.

J'ai souvent réalisé et observé en détail des adoptions de *Paussus favieri* provenant des Pyrénées-Orientales (parfois de Catalogne espagnole) par des *Pheidole pallidula* de la même région. Cette fois, j'ai expérimenté avec des *P. favieri* recueillis à Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales) (trois individus adultes) et des *Ph. pallidula* (deux sociétés) provenant de la région de Marseille, qui n'héberge pas ce Myrmécophile.

Dans les deux types d'expériences, et quelle que soit l'origine des animaux, *l'adoption s'effectue de manière aussi aisée*, et les relations entre Fourmis et Coléoptères sont les mêmes : durant la période transitoire, on observe des manifestations d'hostilité légère de la part des *Pheidole* (mordillement des appendices du *Paussus*, attitudes de « menace », mandibules ouvertes, face au Coléoptère), — mais aussi, d'emblée, des léchages du Myrmécophile par les Fourmis, en divers points de son corps ou de ses appendices. Les deux types de manifestation alternent, ou même apparaissent ensemble, de la part d'individus différents qui entourent le *Paussus*. Au bout de peu de jours, les manifestations hostiles disparaissent, et les *Paussus* peuvent cohabiter pendant des semaines avec les Fourmis, sans être inquiétés.

Les *Paussus* ainsi hébergés par des *Pheidole* provenant d'une région différente, ont ensuite disparu, sans doute dévorés. Mais il en va de même avec les *Paussus* conservés dans leur fourmilière d'origine.

L'adoption initiale du Coléoptère par des Fourmis provenant d'une

région sans *Paussus ne diffère donc pas* de celle qu'on peut réaliser avec des animaux provenant de la même localité.

Il est permis de tirer de ces faits une première conclusion : les facteurs qui limitent la dispersion de *P. favieri* à une partie seulement de l'aire occupée par *Ph. pallidula* sont sans doute d'ordre écologique, et plus précisément climatique — ce qui n'est pas étonnant — mais en tout cas ils ne sont pas de nature éthologique. Le *Paussus* n'est nullement refusé par les *Pheidole* qui habitent hors de son domaine, et celles-ci sont capables de l'adopter.

D'autre part, cet essai montre que, chez *Pheidole*, l'aptitude à accepter *P. favieri* dans son nid, à manifester à son égard un comportement bien particulier, à le laisser exercer à son contact et à ses dépens des activités également remarquables [*cf.* (1)], cette aptitude *est innée* et *constitue un caractère commun aux diverses populations de l'espèce*; cette aptitude, cette tolérance, ces comportements particuliers, ne nécessitent pas, pour se manifester, une longue cohabitation des deux partenaires. Si habituation il y a, elle est rapide et aisée.

Certes, il conviendra de répéter cette expérience; et les résultats peuvent varier. Mais dans les adoptions réalisées avec des animaux de même région, on observe aussi de larges variations. Je pense que cette expérience justifie les conclusions proposées ici. Il sera aussi d'une grande utilité d'effectuer des essais de ce type pour d'autres animaux myrmécophiles.

Notons enfin qu'il faut se demander si des animaux myrmécophiles (même aussi inféodés à une espèce déterminée de Fourmis que l'est *Paussus favieri*) ne peuvent, dans des conditions expérimentales, être adoptés par des Fourmis d'espèce différente?

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1961, p. 1356.

(2) Car des réactions agressives peuvent aussi se manifester dans le cas de Myrmécophiles maintenus dans la société au sein de laquelle ils ont été découverts.

(3) Hors de cette région, l'absence de *Paussus* est un fait incontesté; je l'ai vérifié en nombre de points, et pour des centaines de nids de *Pheidole*.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences de Marseille.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Radioprotection cutanée du Rat par le bleu de méthylène, le dinitrophénol et l'aminothiazol.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annick de Vomécourt**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'injection simultanée de bleu de méthylène, de dinitrophénol et d'aminothiazol permet la radioprotection cutanée du Rat. Ce traitement exalte la glycolyse et inhibe la synthèse protéique. Les nucléoprotéines perdent ainsi momentanément la structure fragile liée à leur activité synthétique et sont amenées dans un état de « non-organisation », caractérisé par une radiosensibilité diminuée.

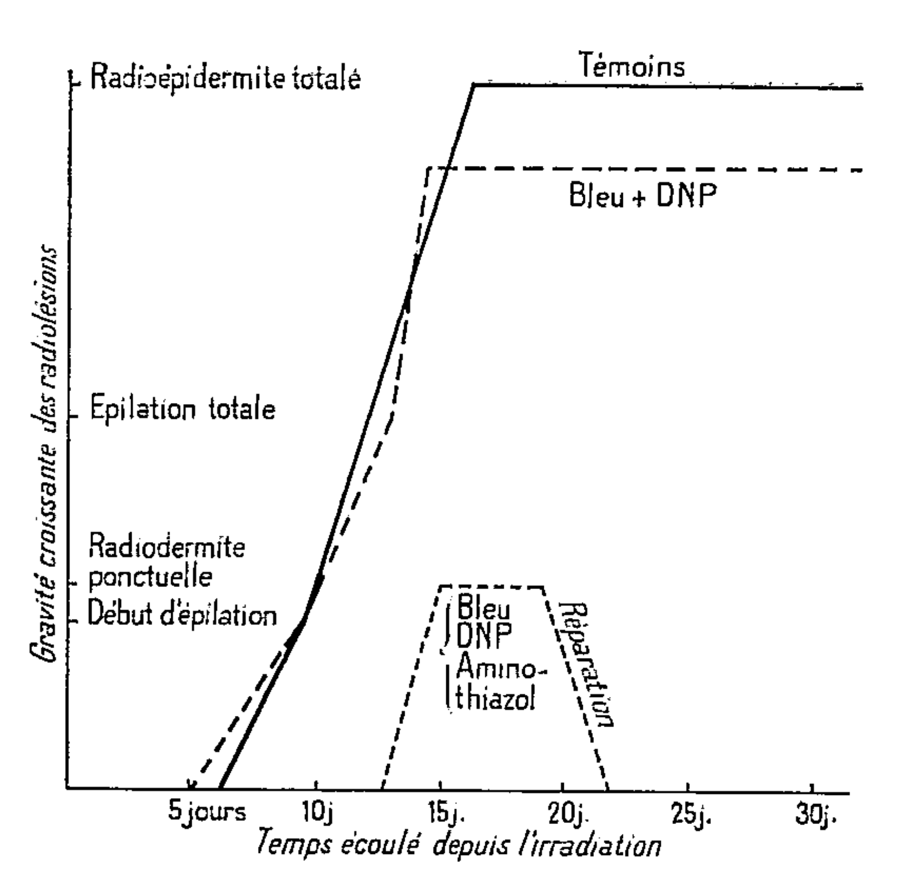
La radioformation de la méthémoglobine (1) attire l'attention sur le bleu de méthylène qui catalyse la réduction de la méthémoglobine par le glucose. L'expérience apporte un résultat inattendu : le simple badigeonnage préalable de la peau avec une solution saturée de ce colorant exerce un effet protecteur, très léger mais constant. Cet effet est difficile à interpréter, puisque le bleu de méthylène, forme oxydée, est incapable d'intervenir avec l'oxygène activé. Bien plus, le leucodérivé — celui qui pourrait se prêter à une telle réaction — accélère nettement l'apparition des radiolésions. En réalité, le colorant et son leucodérivé (2) agissent sur la glycolyse, ce qui conduit à étudier les activateurs artificiels de la glycolyse (le bleu de méthylène, le dinitrophénol), les antithyroïdiens (l'aminothiazol, le thiouracile, la thiourée), et l'association des deux groupes.

1. L'épreuve d'irradiation consiste à administrer 3 500 r sur une plage circulaire (D = 2 cm) de la peau du rat dans la région dorsolombaire (appareil de contacthérapie, 50 kV; distance anticathode/peau : 2 cm; filtration par 2,2 mm Al). Les effets de l'irradiation se développent avec une constance remarquable : les 153 rats témoins (auxquels s'ajoutent 17 animaux morts précocement après l'irradiation) ne présentent que des écarts insignifiants dans les aspects successifs de la radiolésion. Le 6e jour, le poil commence à tomber, en dessinant la surface circulaire qui a été irradiée. Le 10e jour, l'épilation est terminée découvrant une peau suintante. Rapidement, cette peau est éliminée et la radioépidermite devient totale vers le 15e jour. Avec cette dose d'irradiation, on n'observe, après six semaines, aucun indice de réparation.

Pour suivre l'effet d'un traitement, il est commode de distinguer cinq étapes dans l'évolution de la radiolésion : 1° le début de l'épilation (cercle dessiné); 2° la radioépidermite ponctuelle, n'intéressant que quelques plages minuscules; 3° l'épilation totale; 4° la radioépidermite totale; 5° la réparation, jamais observée chez les témoins et observée seulement dans les cas de radioépidermite ponctuelle. Cette notation permet de grouper l'ensemble des expériences (35 séries de 20 animaux chacune) dans un même graphique, sur lequel l'efficacité d'un traitement se traduit à la fois par la diminution des radiolésions et par leur latence.

2. Le dinitrophénol possède une action plus marquée que le bleu de méthylène et l'injection de ces deux substances diminue légèrement l'importance des radiolésions (*fig.*). Les antithyroïdiens [3], expérimentés isolément, sont inactifs; la thiourée se montre inefficace dans les conditions sévères de l'irradiation.

Au contraire, l'association des activateurs artificiels de la glycolyse et des antithyroïdiens exerce une radioprotection remarquable caractérisée par la ténuité des lésions qui deviennent à peine perceptibles et surtout par l'apparition de leur réparation. Le traitement le plus actif fait intervenir le bleu de méthylène, le dinitrophénol et l'aminothiazol (respecti-



En ordonnée, les étapes du développement de la radiolésion et en abscisse le temps écoulé depuis l'irradiation.

Les témoins présentent, 15 jours après l'irradiation, une radioépidermite qui ne régresse pas. Au contraire, chez les animaux traités par le bleu + DNP + aminothiazol, l'épilation débute, très discrètement, le 12e jour; les quelques points de radioépidermite apparus vers le 13e jour sont totalement cicatrisés le 21e jour avec repousse du poil.

vement, pour un rat de 150 g, 17, 1,25 et 80 mg, dans 2 ml de NaCl à 7 ‰, injectés 40 mn avant l'irradiation). Les premières étapes de la radiolésion sont très retardées et à peine marquées (*fig.*) : une épilation discrète se manifeste avec un retard de 7 jours, en restant au stade du cercle dessiné; tardivement vers le 14e jour, il apparaît quelques points minuscules de radioépidermite disséminés dans une peau d'apparence saine; 2 jours après, la réparation est manifeste et s'achève le 21e jour, tandis qu'à la même date, les témoins présentent une radioépidermite qui ne régresse pas.

3. Pour expliquer le mode d'action de ce traitement, on peut d'abord rappeler les caractéristiques essentielles de la radiosensibilité : 1° elle augmente avec l'activité des synthèses et des divisions cellulaires; 2° elle diminue avec la présence de radiorécepteurs indifférents (effet Dale); 3° elle augmente avec la concentration de l'oxygène libre. La radiopro-

tection exige donc la suppression des synthèses et en même temps, l'activation de la glycolyse, de façon à diminuer la concentration de l'oxygène et à augmenter le nombre des métabolites.

A l'état normal, la glycolyse constitue, par l'intermédiaire de la thyroxine, l'élément essentiel du métabolisme intermédiaire, en entraînant un rythme actif de la synthèse protéique. Tout change avec le traitement envisagé ici : la thyroxine est bloquée par l'aminothiazol, tandis que la glycolyse est activée par le bleu de méthylène et le dinitrophénol, lesquels restent sans effet sur la synthèse protéique : le type du métabolisme est donc totalement modifié.

4. Finalement : 1° les nucléoprotéines — responsables de la réparation — ont été protégées efficacement; 2° cette protection résulte d'une action rapide qui se déroule pendant les 40 mn qui séparent le traitement et l'irradiation. Les modifications des éléments diffusibles [4] ne suffisent pas à expliquer comment ces nucléoprotéines ont acquis la radiorésistance. Or, pendant ces 40 mn, leur « quantité » reste constante, puisque non diffusibles : il faut donc admettre que, seule leur « qualité », c'est-à-dire leur comportement physicochimique, subit une modification. Dans le cas des témoins, les nucléoprotéines présentent à l'irradiation leur état normal d'activité synthétique avec, parmi leurs structures, certaines régions particulièrement radiosensibles (ponts disulfure, ponts hydrogène). Quand le traitement vient bloquer la synthèse, ce déploiement fonctionnel de la molécule n'est pas à envisager. Les points de rupture ont disparu — ce que prouve la radiorésistance—, c'est-à-dire que, privée désormais de ses ponts disulfure et de ses ponts à hydrogène, la molécule se trouve dans un état de « non-organisation », analogue à celui qui précède la prophase.

En résumé, le traitement inhibe l'activité synthétique des nucléoprotéines, amenées ainsi dans un état moins radiosensible.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

[1] *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2800.

[2] Le transfert d'hydrogène dans la glycolyse est bloqué par tout apport d'ions H^+ extérieurs, dithiopropanol (B. A. L.) ou leucodérivé.

[3] R. H. Mole, J. S. I. Philpot et G. V. R. Hodges, *Nature*, 166, 1950, p. 525; T. J. Haley, S. Mann et A. H. Dowdy, *Endocrinology*, 48, 1951, p. 365; R. N. Feinstein et G. J. Cotter, *Sciences*, 118, 1953, p. 552; E. H. Betz, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1915; Limpéros et W. A. Mosher, *Sciences*, 109, 1949, p. 83.

[4] *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1364.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence au microscope électronique de fibres collagènes dans les régions interluminaires de glomérules humains pathologiques.* Note (*) de Mme **Nicole Hinglais-Guillaud** et M. **Pierre Galle**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans cinq cas de glomérulonéphrites lobulaires et un cas d'amylose rénale, sont mises en évidence, au microscope électronique, dans les régions interluminaires du glomérule, des fibres périodiques ayant les caractéristiques morphologiques du collagène : périodicité principale de 400 à 600 Å, subdivisée en cinq à sept souspériodes d'inégales densités.

La présence de collagène dans les régions interluminaires du glomérule rénal a fait l'objet de nombreux débats depuis que Zimmerman avait affirmé en 1929 [10] l'existence d'un mésangium dans le floculus glomérulaire. Par la suite, en effet, la microscopie électronique ne put confirmer la réalité d'un tissu conjonctif à ce niveau ni même l'autonomie d'un contingent cellulaire spécial différent de l'endothélium capillaire. Malgré de nombreuses études du glomérule en microscopie électronique, la présence de fibres collagènes, notamment, fut niée par la majorité des auteurs. Assez récemment pourtant, leur existence a été signalée dans des glomérules normaux ou pathologiques, chez la Grenouille [9] et chez le Rat [1], [4]. Elles ont été trouvées également dans certains cas d'amylose rénale humaine [8], mais au cours de lésions très évoluées comportant des remaniements importants de l'architecture glomérulaire.

Matériel et technique. — Ce travail porte sur cinq cas de glomérulonéphrites et trois cas d'amylose rénale. Les prélèvements biopsiques ont été faits sous anesthésie générale avec une aiguille à ponction sans aspiration [2].

Les fragments tissulaires destinés à la microscopie électronique, coupés en petits blocs de 1 mm de côté, ont été fixés dans de l'acide osmique à 2 % (tampon Palade). La déshydratation et l'inclusion dans du métacrylate ont été pratiquées selon les techniques standard. Des coupes semi-fines ont été recueillies à partir de chaque bloc examiné au microscope électronique et colorées soit à l'hématéine-éosine, soit par la méthode de Hotchkiss-Mac Manus.

Nous donnerons d'abord une rapide description des lésions glomérulaires afin de situer plus clairement la topographie des fibres périodiques.

La glomérulonéphrite lobulaire est caractérisée en microscopie optique par la présence d'un nodule hyalin au centre des lobules qui constituent le floculus glomérulaire. A un stade précoce de la maladie, ce nodule peut être extrêmement cellulaire (*fig.* 1).

En microscopie électronique, le nodule hyalin est fait de masses amorphes dont la densité est assez comparable à celle de la membrane basale. Celle-ci

entoure régulièrement la périphérie des lobules. Lorsque la prolifération centro-lobulaire est encore très marquée (*fig.* 3), les éléments cellulaires sont séparés par de volumineuses travées de substance hyaline.

Nous avons trouvé les fibres périodiques dans ces travées de substance hyaline. Elles sont particulièrement abondantes dans les nodules franchement constitués mais se retrouvent à tous les stades évolutifs de la lésion. Lorsqu'elles sont groupées en amas ou en faisceaux irréguliers, elles sont facilement repérables dès les faibles grossissements du microscope électronique grâce à leur contraste particulier (*fig.* 2 et 3).

Ces fibres épaisses de 500 Å en moyenne, possèdent une périodicité axiable double. La périodicité principale varie entre 400 et 600 Å, marquée par la répétition régulière d'une densification plus nette et plus fortement contrastée que les autres (*fig.* 4). Chaque grande période se subdivise en cinq à sept sous-périodes inégalement espacées (environ 55-85-110 Å) et de densité variable. Leur organisation respective, asymétrique, se reproduit de façon identique d'une période à l'autre (*fig.* 5). Notons aussi, dans la substance hyaline une très grande abondance de fibrilles beaucoup plus fines (100 à 200 Å) et qui ne semblent pas périodiques avec les moyens de contraste actuellement mis en œuvre (*fig.* 6). Dans trois prélèvements d'amylose rénale, nous avons également retrouvé, dans le glomérule, des fibres périodiques de ce type. L'un d'eux nous a semblé présenter un intérêt plus particulier car l'atteinte glomérulaire y est localisée, comme peut en témoigner l'examen au microscope optique des coupes semi-fines correspondantes et du fragment biopsique fixé dans du formol. Les fibres périodiques dans ce cas, sont situées dans les régions inter-capillaires du floculus au contact de dépôts peu étendus de substance amylotique (*fig.* 7).

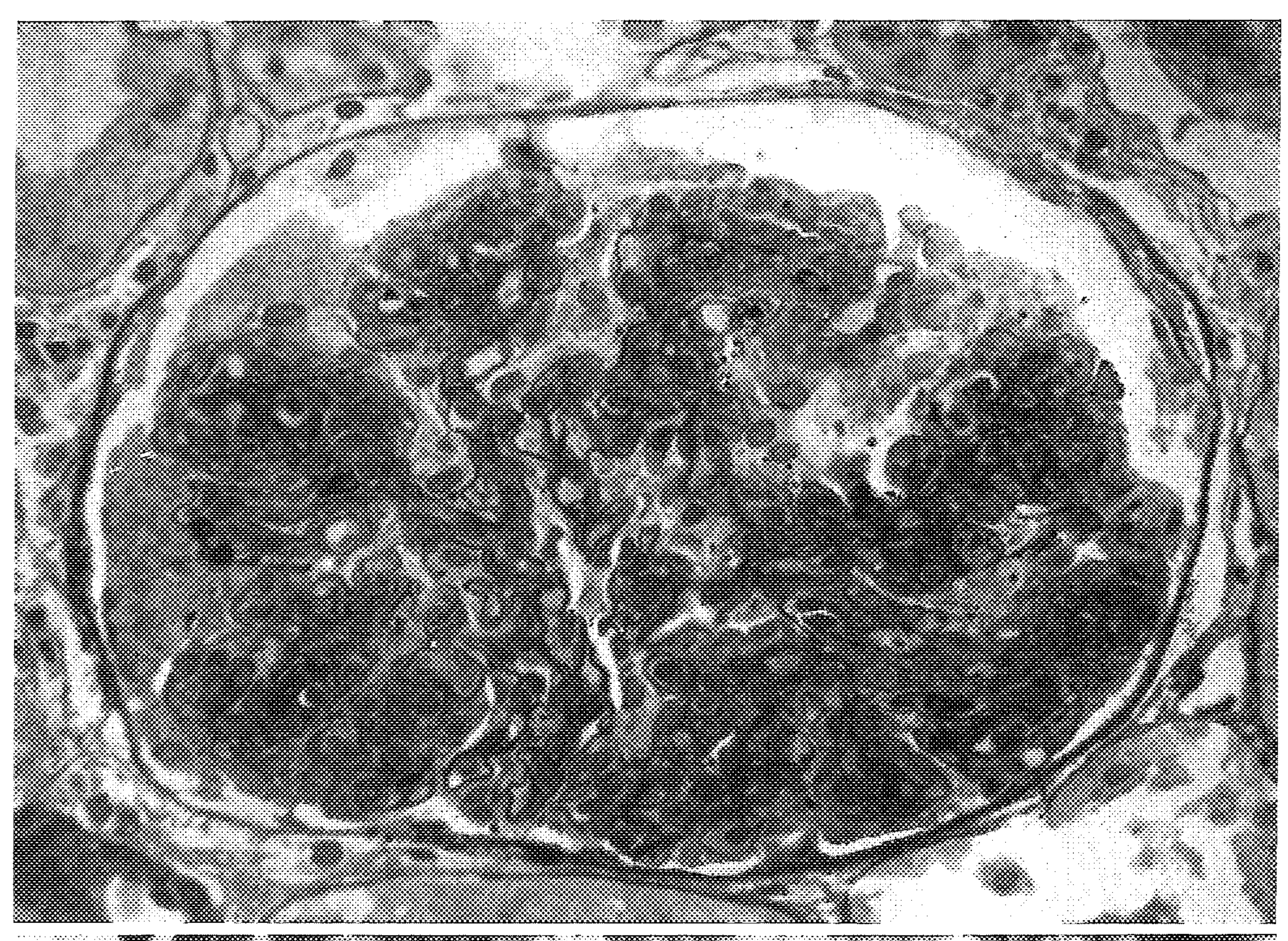
Discussion. — L'identification des fibres collagènes en microscopie électronique est maintenant assez précise. De nombreux travaux ont bien défini leur aspect morphologique si particulier dont l'élément caractéristique est la périodicité axiale de 640 Å environ, subdivisée en cinq à six sous-périodes inégales dont le nombre peut s'accroître avec le raffinement des techniques d'examen (jusqu'à 13 ou 14) [3]. Les fibres à double

EXPLICATION DES FIGURES.

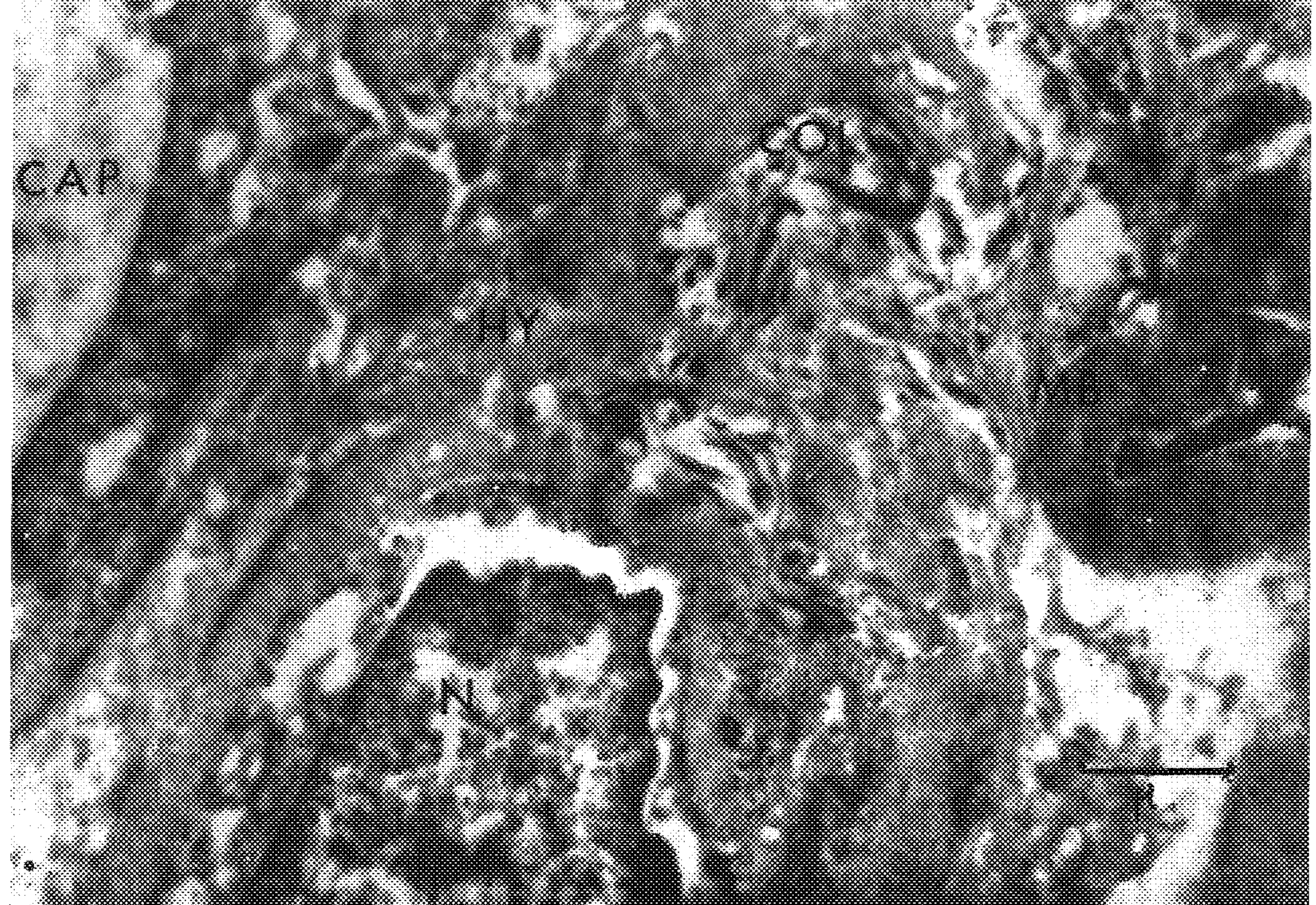
Fig. 1. — Glomérulonéphrite lobulaire. Micrographie optique d'un glomérule montrant une importante prolifération centro-lobulaire. Coupe « semi-fine » (coloration de Hotchkiss-Mac Manus). (G × 640.)

Fig. 2. — Détail d'une paroi capillaire épaissie. MB, membrane basale; CAP, capillaire; HG, substance hyaline; COL, collagène. (G × 20 000.)

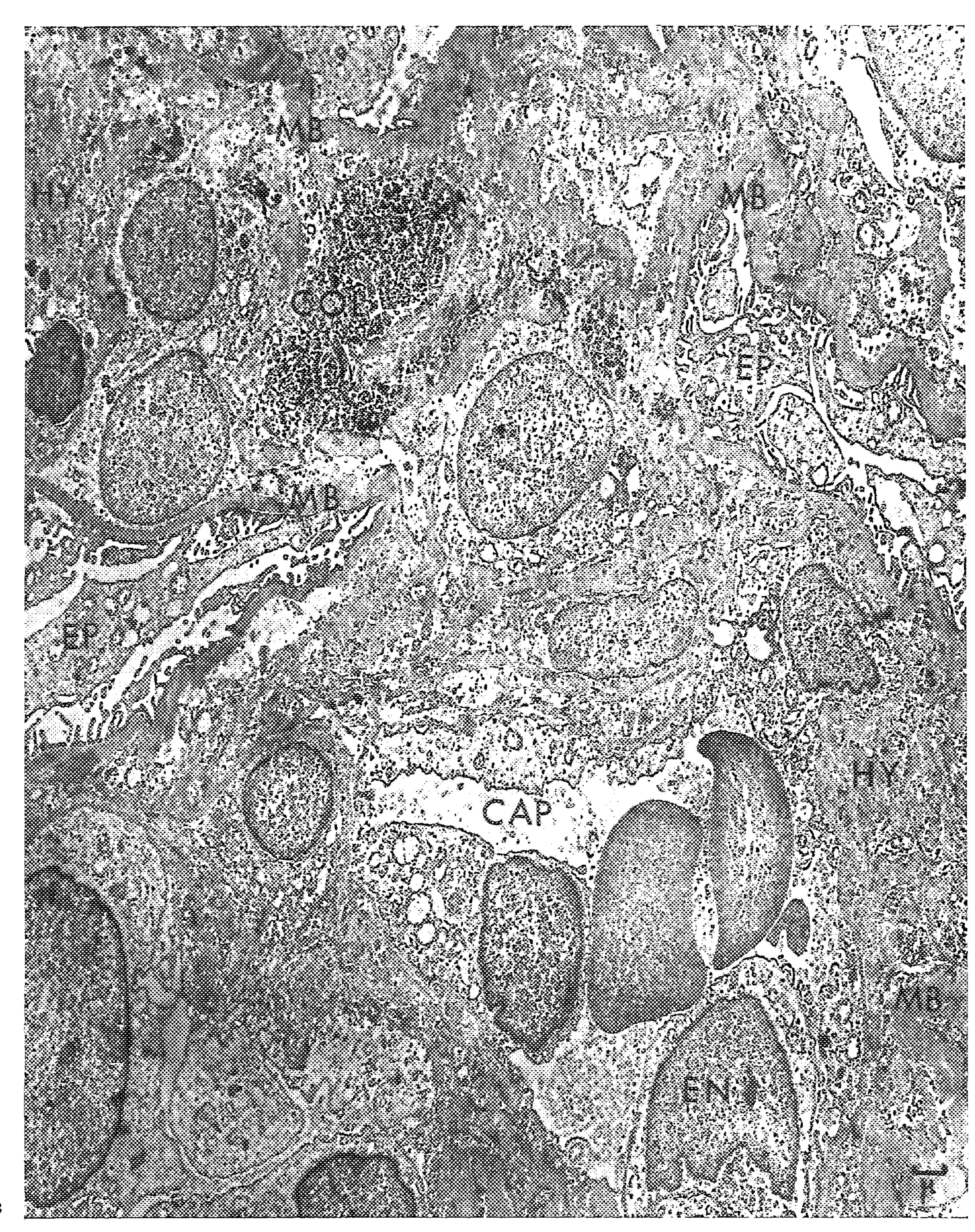
Fig. 3. — Aspect à faible grossissement d'une zone de prolifération centro-lobulaire. MB, membrane basale; CAP, capillaire; EN, cellule endothéliale; EP, épithélium viscéral; HY, substance hyaline; COL, collagène. (G × 5 000.)



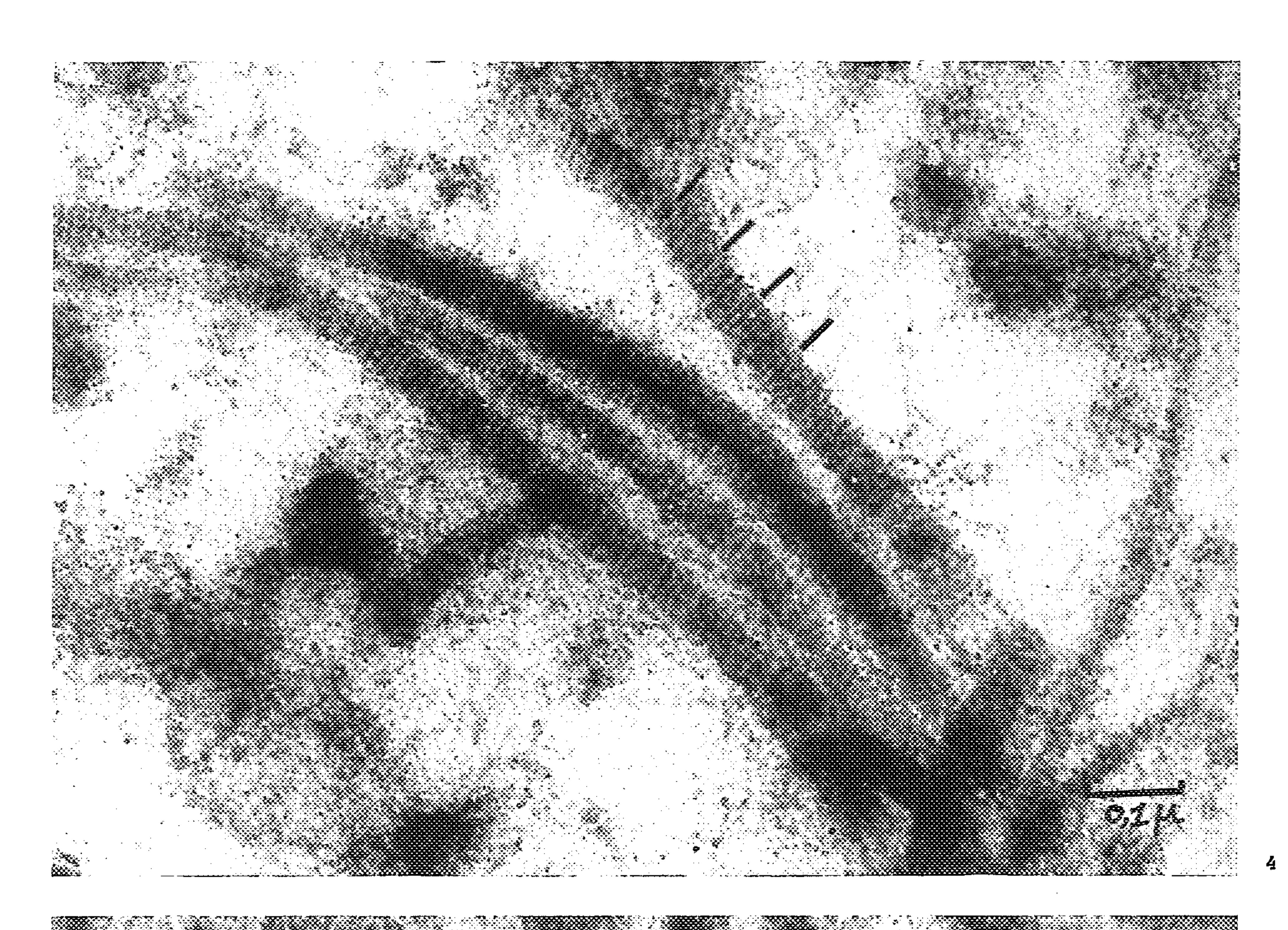
1



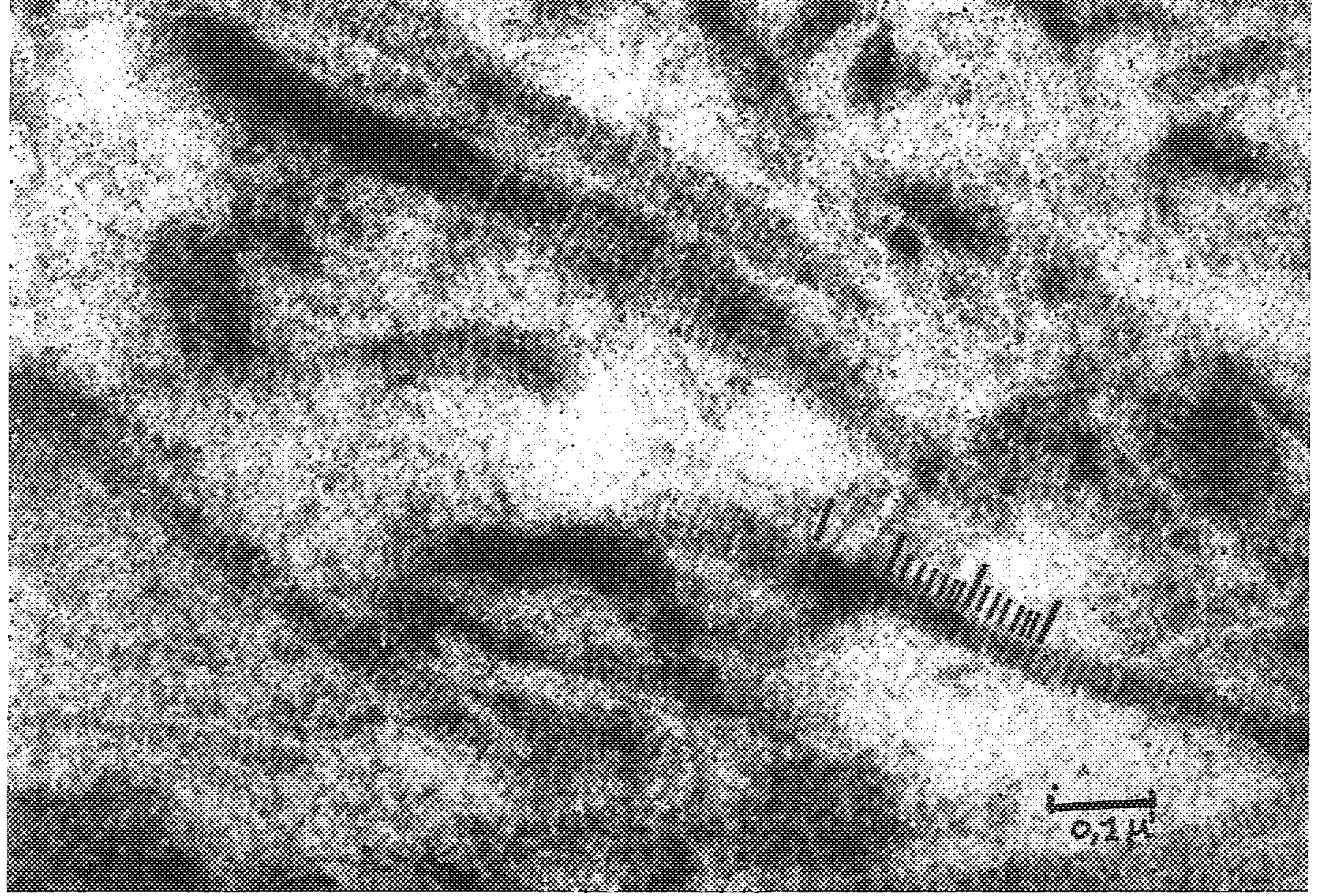
2



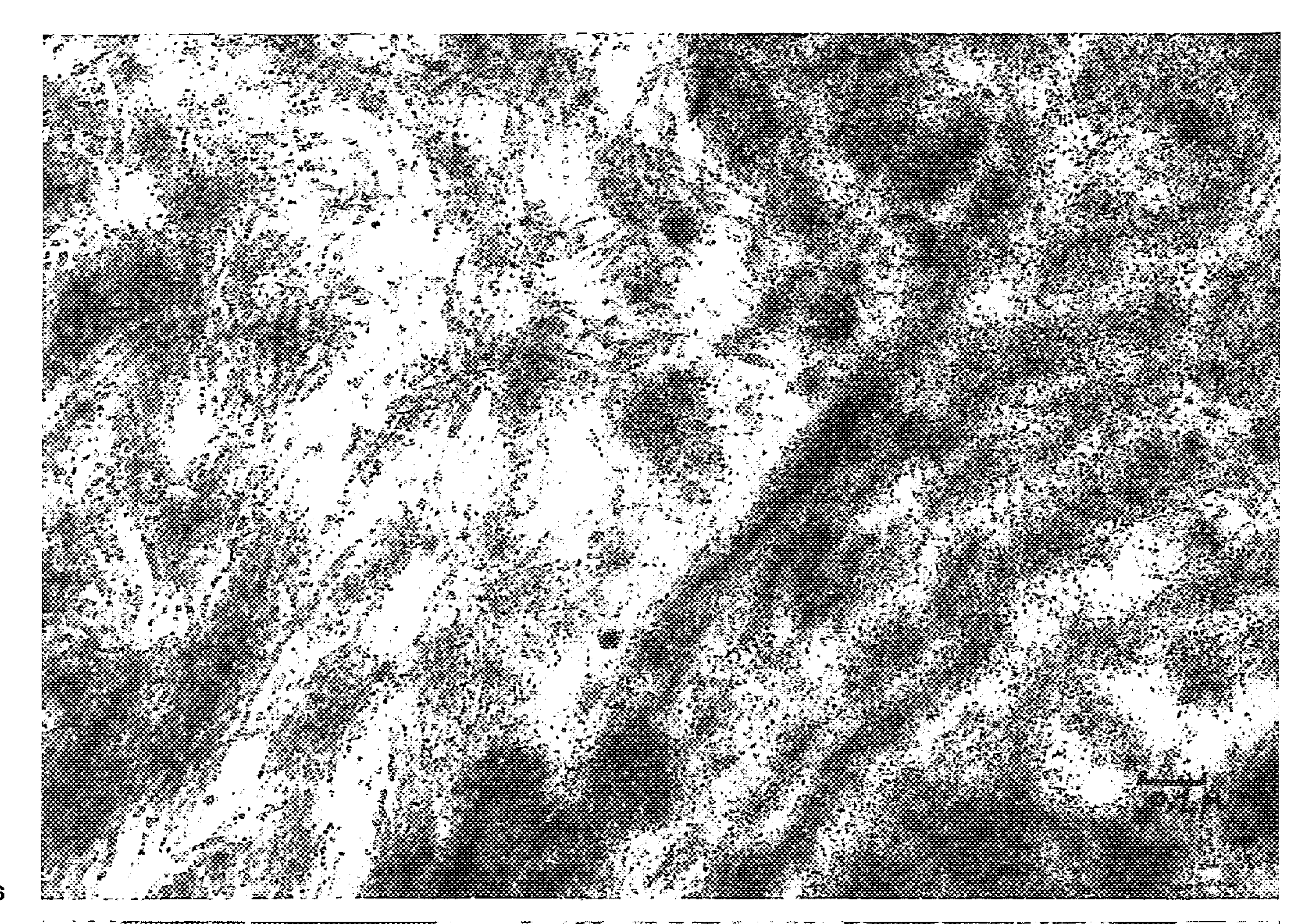
3



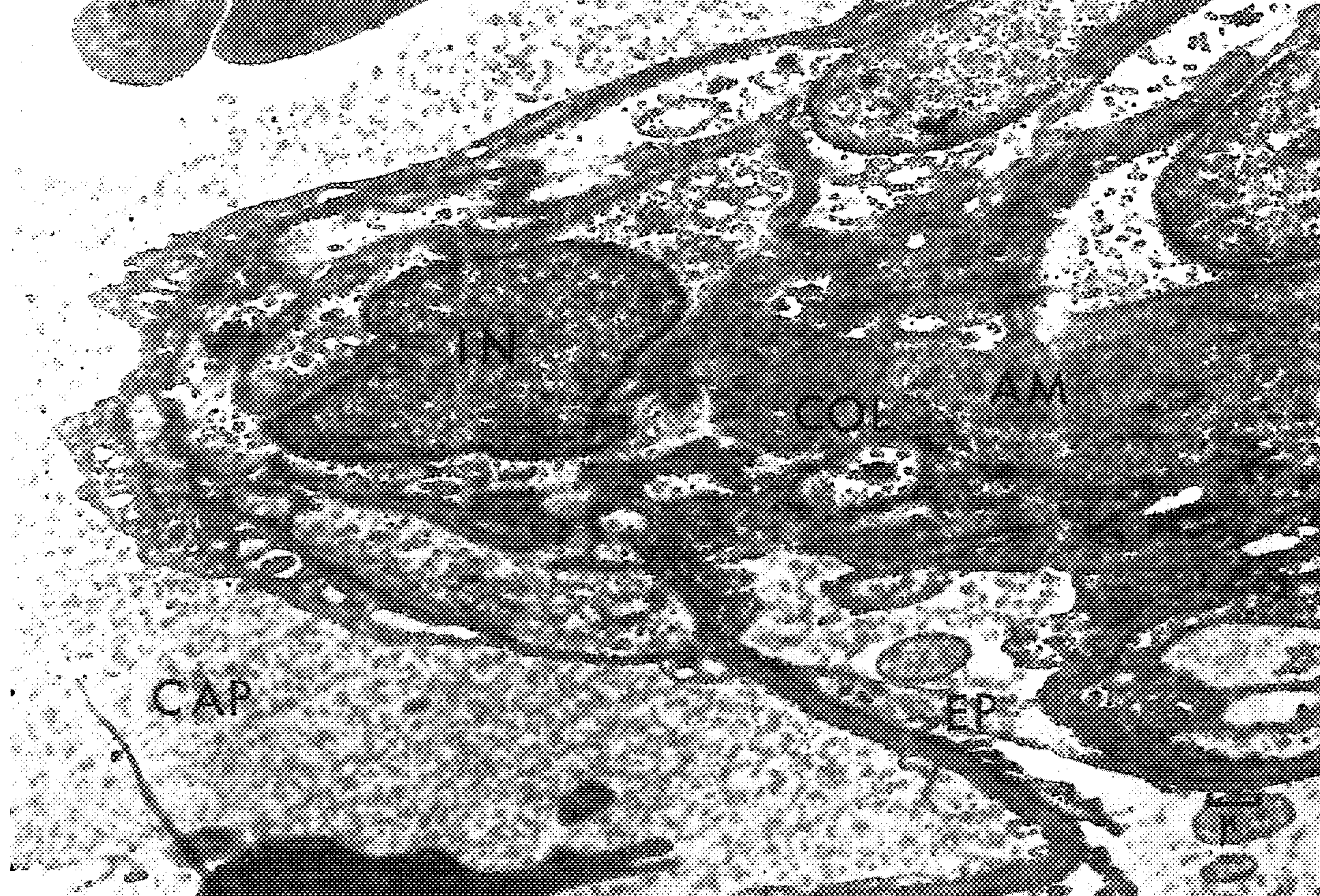
4



5



6



7

Fig. 4. — Ultrastructure des fibres collagènes. La périodicité principale est apparente. (G × 180 000.)

Fig. 5. — Périodicité principale divisée en sept densifications inégales. (G × 180 000.)

Fig. 6. — Aspect fibrillaire de la substance hyaline. (G × 80 000.)

Fig. 7. — Amylose. Micrographie électronique à faible grossissement montrant une région intercapillaire (IN); A, dépôts de substance amylotique; COL, fibres collagènes; CAP, capillaire; EP, épithélium. (G × 6 000.)

périodicité que nous avons décrites ici nous semblent répondre à ces critères morphologiques. La périodicité majeure est, en général, inférieure au chiffre classique de 640 Å. Elle correspond à celui donné par Bencosme et coll. [1] et Latta [4] pour les fibres collagènes du glomérule rénal chez le Rat. Il n'y a aucun critère morphologique permettant à l'état normal d'établir une distinction nette entre les cellules endothéliales d'une part et les cellules dites intercapillaires d'autre part. Plusieurs origines sont envisagées pour ces dernières : cellules fibroblastiques [1] ou adventitielles [7], cellules musculaires lisses [5] issues de la paroi des artérioles du pédicule vasculaire. Quoi qu'il en soit, ces différents types cellulaires sont habituellement associés à des fibres collagènes dans le reste de l'organisme. Il est donc particulièrement intéressant de retrouver ces dernières dans les régions centrolobulaires du glomérule au cours de certaines lésions glomérulaires. Ces constatations sont en accord avec celles de Bencosme et coll. [1] concernant les glomérulonéphrites du rat provoquées par l'uranium dont l'aspect morphologique est voisin de celui de la glomérulonéphrite lobulaire humaine.

La présence de collagène dans le glomérule au cours de deux maladies rénales, la glomérulonéphrite lobulaire et l'amylose, mérite donc d'être signalée comme un argument possible en faveur de l'autonomie du tissu intercapillaire.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) S. A. Bencosme, R. S. Stone, H. Latta et S. C. Madden, *J. Ultrastr. Res.*, 3, 1959, p. 171-185.

(2) J. Hamburger, J. Crosnier et H. de Montera, *Entretiens de Bichat*, 1960, p. 445-450.

(3) A. J. Hodge et F. O. Schmitt, *Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 186-197.

(4) H. Latta, 1961 (sous presse).

(5) P. Michielsen, *Ier Congrès international de Néphrologie*, Genève et Évian, 1960 (sous presse).

(6) H. Z. Movat, *Arch. Anat. Path.*, 5, 1960, p. 441-474.

(7) C. Oberling et P. Y. Hatt, *Ann. Ana. Path.*, 5, 1960, p. 441-474.

(8) D. Spiro, *Amer. J. Path.*, 35, 1959, p. 47-73.

(9) E. Yamada, *J. B. B. C.*, 7, 1960, p. 407.

(10) K. H. Zimmerman, *Z. Mikr. Anat. Forsch.*, 18, 1929, p. 520.

(Laboratoire de Microscopie électronique de la Clinique des Maladies métaboliques, Hôpital Necker, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Une nouvelle méthode de chromatographie sur papier et de dosage des acides aminés.* Note de MM. **Thadée Staron**, **Claude Allard** et Mlle **Marie-Madeleine Chambre**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une nouvelle méthode de chromatographie sur papier préalablement imprégné avec une solution de cyclohexanol ou de méthylcyclohexanol et de dosage des acides aminés est décrite.

Les recherches sur les acides aminés ont très largement bénéficié de la chromatographie de partage sur papier et c'est depuis le développement de cette méthode qu'il est possible d'analyser ces molécules sans trop de difficultés. Néanmoins, les nombreuses publications qui paraissent chaque année montrent qu'aucune des méthodes utilisées actuellement n'est parfaite.

Avant leur séparation en vue de l'analyse les acides aminés doivent subir de nombreuses purifications dont les plus importantes sont la délipidation, la déprotéinisation et la déminéralisation. En outre, si la chromatographie de partage des acides aminés sur papier est une excellente méthode qualitative, les résultats quantitatifs qu'elle fournit sont médiocres, et malgré les nombreuses améliorations apportées, les rendements de la technique n'ont pas été beaucoup augmentés. Ensuite, les méthodes de révélation sur papier ou de découpage puis élution sont laborieuses et donnent des résultats incertains : la précision ne dépasse guère $\pm$ 10 %. Vu ces inconvénients, le choix des chercheurs étudiant les variations de la composition des milieux biologiques en acides aminés va donc aux méthodes utilisant les résines échangeuses d'ions. La technique de Stein et Moore est la plus couramment utilisée actuellement dans les laboratoires spécialisés; de nombreuses variantes ont déjà été proposées. Cette méthode d'une grande précision possède l'avantage de séparer rapidement sur deux colonnes une cinquantaine de composés aminés. Elle présente néanmoins l'inconvénient d'exiger des prises d'essais importantes (1 mg d'azote aminé environ), d'utiliser un appareillage encombrant et extrêmement coûteux et de nécessiter un personnel adapté.

Étant donné les imperfections de la première méthode et les exigences de la seconde, nous proposons une microméthode de séparation et de dosage des acides aminés sur papier préalablement imprégné ([1]). Celle-ci présente l'avantage d'être élémentaire, fidèle, précise et très sensible et ne nécessite qu'un appareillage rudimentaire.

Dans le cas où le nombre des acides aminés est limité (une dizaine) une seule dimension suffit pour obtenir une bonne séparation. En outre, les échantillons bruts, voire seulement délipidés et déprotéinisés, peuvent être analysés. Lors de la chromatographie bidimensionnelle les taches restent petites et bien délimitées : on aura toutefois intérêt à réaliser la

première dimension dans le sens perpendiculaire aux fibres du papier. Enfin, les pertes en acides aminés sur le papier ne dépassent pas 2 %.

Matériel :

— Papier Whatman n° 1;

— Cuves pour chromatographie descendante;

— Plats pyrex pour immersion des feuilles;

— Pulvérisateur;

— Photocolorimètre;

— Tubes à essais en pyrex de 18 × 180 mm;

— Four à révélation, réglé à 65°C.

Réactifs :

— Cyclohexanol ou méthylcyclohexanol technique à 30 % dans l'acétone;

— Ninhydrine à 2 % dans une solution de méthylcyclohexanol à 30 % dans l'acétone à laquelle on ajoute 2 % de tampon collidine : lutidine = 1 : 3;

— Éthanol aqueux à 50 %;

— Systèmes de solvants pour chromatographie :

1° butanol : méthanol : diéthylcétone : pyridine : eau = 3 : 1 : 2 : 2 : 1 + 2 % de méthylcyclohexanol;

2° butanol : isobutanol : butanol tert. : méthanol : diéthylcétone : pyridine : eau = 1 : 1 : 1 : 1 : 2 : 2 : 1;

3° butanol : butanol sec. : butanol tert. : méthanol : diéthylcétone : pyridone : eau : 1 : 1 : 1 : 1 : 2 : 2 : 1.

Méthode. — Les échantillons à analyser sont déposés sur la feuille de papier selon le procédé classique. Puis la feuille, dont le bord inférieur a été découpé en dents de scie, est plongée dans la solution de cyclohexanol de façon à ne pas immerger les taches ni la partie supérieure du chromatogramme. Elle est ensuite laissée 5 mn sous une hotte ventilée et introduite dans la cuve à chromatographie saturée avec l'un des systèmes de solvants ci-dessus. La durée de la chromatographie est dépendante de la température; elle est d'environ 40 h à 28°C et de 4 jours à 20°C. Des bandes témoins seront prélevées périodiquement à partir de la 30e heure pour suivre la séparation. Si une deuxième dimension est nécessaire, elle sera réalisée dans les mêmes conditions ou sans imprégnation dans un système de solvants classiques. La nature des acides aminés qui se trouvent dans les échantillons détermine le choix des systèmes de solvants de la deuxième dimension.

Lorsque la chromatographie est terminée, les feuilles sont séchées sous hotte pour éliminer toutes les traces de solvants, puis immergées dans la solution de ninhydrine (une pulvérisation uniforme de la même solution donne des résultats identiques). Enfin, les feuilles ainsi traitées sont à nouveau suspendues sous une hotte pendant 15 mn [2]; ensuite elles sont mises pendant 3 mn au four à 65°C, puis elles sont séchées encore 1 h

à l'air. Les taches d'acides aminés sont alors découpées et introduites dans les tubes à essais, auxquels on ajoute 4 ml d'éthanol à 50 %. Après 30 mn, l'élution de la couleur est terminée et l'intensité de celle-ci est déterminée au photocolorimètre à 570 mμ contre un blanc papier.

La méthode que nous exposons nous a déjà permis de faire un grand nombre d'analyses avec un minimum de matériel et de personnel. Ce procédé ne possède évidemment pas la capacité de la technique de Stein et Moore, mais sa précision paraît équivalente, par contre son prix de revient est très inférieur et il n'exige que de très faibles quantités de matériel. Comparée aux méthodes chromatographiques de partage (Lévy et Chung, Thompson, Zacharius et Steward), notre technique possède des rendements très supérieurs et la méthode de dosage des acides aminés sur le papier, possède une telle fidélité et précision qu'elle peut être utilisée pour les dosages en série après séparation, selon Stein et Moore.

(1) THADÉE STARON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1447.

(2) L'acétone en s'évaporant entraîne les bulles d'air prises dans la trame du papier et la révélation des acides aminés se fait en l'absence d'oxygène au sein de la pellicule de méthylcyclohexanol.

(Service de Biochimie de la Station centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles.)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. Claude Lorius est désigné comme Délégué permanent au Comité spécial des recherches antarctiques (SCAR).

La séance est levée à 16 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE AOÛT 1961.
(*Suite.*)

Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen, Amsterdam. *Proceedings. Zoology*, by HILBRAND BOSCHMA : Series C, 54, nº 5, 1951 : *Notes on* Stylasterina (*Hydrocorallia*); *On a specimen of distichopora* Brasseyæ wright (*Hydrocorallia, Stylasterina*); 55, nº 1, 1952 : *Sacculina inconstans, a new species of Rhizocephalan parasite from the Gilbert Islands*; 55, nº 3, 1952 : *Madreporarian corals of the genus* Notophyllia; 56, nº 3, 1953; *Linnaeus's description of the stylasterine coral* Errina aspera. I; 56, nº 4, 1953 : *Notes on specimens of* Stylaster mooraboolensis (*Hall*) *in the collection of the Manchester Museum*; 57, nº 2, 1954 : *Stylasterina in the collection of the Amsterdam Museum.* I. Errina aspera (*L.*); 57, nº 2, 1954 : *On some specimens of the coral* Montipora Verrucosa (*Lamarck*) *from the Hawaiian Islands, formerly described as separate species*; 57, nº 3, 1954 : *Rhizocephala from Indo-Chine.* II : *A parasite of the Crab* Calappa Philargius (*Linnaeus*); 57, nº 4, 1954 : III. *Parasites of the Crab* Podophthalmus vigil (*Fabricius*). IV. *Parasites of the Crab* Charybdis Feriata (*Linnaeus*); 57, nº 5, 1954 : V. *Parasites of Crabs of the* Genus Xantho; 58, nº 1, 1955. VI. *Parasites of the Crab* Plagusia immaculata *Lamarck*; 58, nº 2, 1955; VII. *Parasites of the Crab* Thalamita crenata *Latreille.* VIII. *Concluding remarks*; 58, nº 1, 1955 : *The type specimen of* Stylaster Gemmascens (*Esper*; 1794); 58, nº 3, 1955 : *A Rhizocephalan parasite of the Crab* Cymopolia whitei *Miers*; 58, nº 4, 1955 : *A Rhizocephalan parasite of the Crab* Notolopas Lamellatus *Stimpson*; 58, nº 4, 1955 : *Notes on* Sacculina spectabilis; 59, nº 2, 1956 : *Notes on the Stylasterine coral* Allopora nobilis *Kent*; 59, nº 2, 1956 : *The Stylasterine coral* Allopora incompleta *Tenison-Woods*; 59, nº 3, 1956 : *Stylasterina in the collection of the Paris Museum.* II. Errina Amœna *nov. spec.*; 60, nº 3, 1957 : *The Rhizocephala of crabs of the genera* Charybdis *and* Thalamita *with notes on parasite specificity*; 61, nº 4, 1958 : Peltogaster contortus *a new Rhizocephalan from South Africa*; 61, nº 4, 1958 : *Notes on Sacculinidae from the Allantic region*; 62, nº 1, 1959 : *A Rhizocephalan parasite of the Crab* Xantho Pilipes; 63, nº 1, 1960 : *Further notes on* Sacculina Dayi; *Notes on* Sacculina Pugettiæ; Sacculina Bourdoni *nov. spec. The Rhizocephalan parasite of the Crab* Xantho Pilipes; 63, nº 3, 1960 : *Notes on the Stylasterine coral* Allopora profunda *Moseley*; 63, nº 4, 1960 : *Gyropora africana a new Stylasterine coral*; *The Stylasterine coral* Allopora Bithalamus (*Broch*); *Notes on some Rhizocephala from the Isle of Man*; 34 fasc. 26 cm.

The european Rhizocephala in the collection of the Brussels Museum of natural history, by HILBRAND BOSCHMA. Extrait du *Bulletin du Musée royal d'histoire naturelle de Belgique*, t. XXIII, nº 23, 1947; 1 extrait 24,5 cm.

On a new species of Sacculina (Crustacea Rhizocephala) from the Mediterranean por HILBRAND BOSCHMA, in *Eos*, t. XXIII, nº 3, 1947, Madrid, Institute español de entomologia, 1 fasc. 24 cm.

Elminius modestus *in the Netherlands*, by HILBRAND BOSCHMA. Reprinted from *Nature*, vol. 161, 1948, p. 403; 1 feuille 21,5 cm.

The orientation of the Sacculinidae (Crustacea Rhizocephala) in respect to their Hosts, by HILBRAND BOSCHMA in *Zoologische Mededeelingen*, D_1, XXIX, 1948; 1 extrait 24,5 cm.

Thread-spinning in Littorina Scabra (*L.*), by HILBRAND BOSCHMA, in *Proceedings of the Malacological Society of London*, vol. 27, part 5, 1948; 1 fasc. 21,5 cm.

Resultaten van de Werkzaamheden van de internationale commissie voor de Zoölogische nomenclaturer verkregen gedurende het internationale zoölogen Congres to Parijs, door HILBRAND BOSCHMA, in *Vakblad voor Biologen*, nº 10, 1948; 1 fasc. 24 cm.

Reports of the Lund University Chile expedition 1948-1949, 37, *The crustacea Rhizocephala of Chile*, by HILBRAND BOSCHMA. Lund, C. W. K. Gleerup; 1 fasc. 26,5 cm.

Faunistische Medeling, by HILBRAND BOSCHMA; 1 fasc. s. d. 27 cm.

Sacculina Beauforti *and* Loxothylacus Ihlei, *two Rhizocephala of the Crab* Scylla Serrata (*Forsk.*), by HILBRAND BOSCHMA. Reprint of *Bijdragen tot de Dierkunde*, vol. 28, 1949. Leiden, E. J. Brill, 1949; 1 fasc. 27 cm.

Voordrachten gehouden op de Museumdag te Eindhoven 1 october 1949, by HILBRAND BOSCHMA, in *Nieuwsbulletin van de Kon. Ned. Oudheidkundige Bond*, 6e série, Jaarg. 2, Afl. 11, 1949; 1 extrait 26,5 cm.

Notes on specimens of the genus Millepora *in the collection of the British Museum*, by HILBRAND BOSCHMA. Extrait de *Proc. zool. Soc. Lond.*, vol. 119, Part III, 1949; 1 fasc. 25 cm.

Ellobiopsidae, by HILBRAND BOSCHMA, in *Discovery Reports*, vol. XXV, plates XXXVIII-XLI. Cambridge, at the University Press, 1949; 1 fasc. 31 cm.

The crab Parasite Sacculina *in the Fiji Islands*, by HILBRAND BOSCHMA. Reprinted from *Pacific Science*, vol. IV, 1950; 1 feuille 25 cm.

Lernæodiscus pusillus *nov. spec., a Rhizocephalan parasite of a* Porcellana *from Egypt*, by HILBRAND BOSCHMA. London, 1950, *Bulletin of the British Museum*, vol. 1, nº 4; 1 fasc. 24,5 cm.

Remarques sur les Cétacés à dents et en particulier sur le Cachalot, par HILBRAND BOSCHMA, in *Bulletin de l'Institut océanographique de Monaco*, nº 991, 1951; 1 fasc. 25 cm.

Some smaller whales, by HILBRAND BOSCHMA. Extrait de *Endeavour*, vol. X, nº 39, 1951; 1 feuille 28 cm.

Notes on three species of the genus Sacculina, by HILBRAND BOSCHMA, in *Beaufortia*, Zoological Museum, Amsterdam, nº 18, 1952; 1 fasc. 24,5 cm.

On specimens of the coral genus Tubastræa *with notes on phenomena of Fission*, by HILBRAND BOSCHMA. Reprinted from *Studies on the fauna of Curacao and other Caribbean Islands*. Vol. IV, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Rapport omtrent het XIVe International Congress of Zoology, Gehouden 5-12 Augustus 1953 to Kopenhagen; 1 extrait 24 cm.

Fauna : Zoogdieren, Vogels, Reptielen, Amphibieën, Vissen, Insecten, Spinachtige Dieren, Kreeftachtige Dieren, Mollusken, Wormen, Summary, Literatuurlijst, door HILBRAND BOSCHMA. S'Gravenhage, Staatsdrukherij-en Uitgeverijbedrijf, 1954; 1 fasc. 24 cm.

The specific characters of the coral Stylaster roseus, by HILBRAND BOSCHMA. London, Pergamon Press, 1955; 1 tirage à part 25,5 cm.

Rhizocephala from New Guinea. V. Notes on one Peltogastrid and four species of Sacculinidae, by HILBRAND BOSCHMA, from *New Guinea*, new serie, vol. 7, Part. 2, 1956. Leiden, E. J. Brill, 1 fasc. 24 cm.

Levensbericht van Johan Frans Van Bemmelen, door HILBRAND BOSCHMA. Overdruk iut het *Jaarboek der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, 1956-1957, n^{or} 215-222; 1 fasc. 24 cm.

Heterosaccus indicus *sp. nov., a Rhizocephalan parasite of the Crab* Portunus pelagicus (*L.*), by HILBRAND BOSCHMA, in *The Annals of Zoology*, vol. II, n° 1, 1957. Agra, India, 1957; 1 fasc. 24,5 cm.

Extraits des *Archives néerlandaises de Zoologie*, t. XIII, 1; suppl. : *A concise review of the scientific activities of C. J. Van Der Klaauw*, and *Notes on the Rhizocephalan parasite* Septosaccus Rodriguezzi (*Fraisse*), by HILBRAND BOSCHMA; 2 fasc. 24 cm.

Ellobiopsidae from tropical West Africa, by HILBRAND BOSCHMA. in *Atlantide Report*, n° 5, Copenhagen, Danish science Press, 1959; 1 fasc. 25 cm.

The stony corals described by Rumphius, by HILBRAND BOSCHMA. Off. print from *Rumphius memorial volume*, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Revision of the Indo-Pacific species of the genus Distichopora, by HILBRAND BOSCHMA. Reprint *from Bijdrogen tot de Dierkunde*, Afl. 29. Amsterdam, 1959; 1 fasc. 27 cm.

A Rhizocephalan parasite of the Crab Charybdis Hoplites (*Wood-Mason*), by HILBRAND BOSCHMA. Reprinted from *Crustaceana*, vol. 1, Part 1. Leiden, E. J. Brill, 1960; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 OCTOBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

M. **ROBERT COURRIER** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie une médaille à l'effigie d'**ANTONIO VALLISNERI** (1661-1730). Elle m'a été remise à Padoue où je représentais notre Compagnie au Symposium sur la méthode expérimentale en Biologie, organisé par notre Collègue M. Umberto d'Ancona, à l'occasion du tricentenaire de la naissance de Vallisneri. « De tous les naturalistes de son temps, a écrit Buffon, Vallisneri est celui qui a parlé le plus à fond sur le sujet de la génération. » Notre Confrère, M. Lucien Plantefol, représentait la Sorbonne à cette cérémonie. Nous avons pris l'un et l'autre la parole sur des sujets se rapportant à l'histoire des sciences.

M. **ANDRÉ LÉAUTÉ** s'exprime en ces termes (*):

Bien peu de temps après avoir rendu compte du Congrès international de Cybernétique qui s'est tenu à Namur du 11 au 14 du mois de septembre, me voici ramené devant l'Académie par le Congrès international de l'« Automazione », qui vient d'avoir lieu à Turin du 25 au 28 septembre. L'Académie m'avait également chargé de l'y représenter.

On ne peut manquer de s'étonner du voisinage dans le temps de deux Congrès internationaux sur des sujets aussi voisins. Sans doute, l'un visait-il la cybernétique et l'autre l'automatisation; mais, à en juger par les communications entendues à Namur et à Turin, les domaines des deux disciplines chevaucheraient largement. Beaucoup de sujets similaires ont été traités dans les deux manifestations. On continue donc à s'entendre mal sur la définition de la frontière entre cybernétique et automatisation, et il serait excellent que notre Académie voulût bien, après en avoir délibéré en commission, faire connaître publiquement sa position à ce sujet, avant que l'usage n'en ait décidé, peut-être à tort et à travers. Je me permets d'en émettre le vœu.

Les communications du Congrès de Turin, — plusieurs émanant de chercheurs ou d'ingénieurs français —, ont porté davantage sur les techniques d'automatisation que sur leurs éventuelles répercussions sociales. Deux sujets ont été discutés avec un prédominant intérêt; le premier portait sur le rapide développement aux U. S. A. de la commande numérique des machines-outils. Pour résumer en quelques mots une question aussi vaste, je dirai seulement qu'une recommandation de prudence a paru se dégager des débats de Turin, en ce qui concerne le transfert en Europe des concepts américains; ceux-ci conduisent, en effet à des prix de machines dont la grande hauteur est justifiée aux U. S. A. par le niveau actuel des salaires, mais ne le serait pas en ce moment en France. Quant à la seconde question, elle a trait à l'obtention automatique de la marche optimale d'une installation industrielle prise dans son ensemble, en dépit de l'incessante variation de la demande extérieure. Un problème de ce type est celui du maintien d'une centrale thermique, génératrice d'électricité, à son optimum de fonctionnement, sans intervention humaine, malgré des changements continuels de la puissance électrique appelée par le réseau de distribution. Jusqu'ici, faute de mieux, hormis dans une ou deux installations en Europe, on décompose l'ensemble industriel en plusieurs fractions, qu'on traite arbitrairement d'indépendantes bien qu'elles ne le soient pas. Pour reprendre l'exemple précédent, celui d'une centrale thermique, on établit cinq ou six chaînes indépendantes d'automatisme, l'une pour maintenir le niveau d'eau dans les chaudières par action automatique de la vanne d'admission, une autre pour limiter la pression de vapeur par manœuvre automatique des soupapes, une troisième portant sur la quantité d'oxygène dans les fumées et ainsi de suite. Mais ce mode opératoire n'est valable que pour un seul régime de puissance et en connaissant pour lui les valeurs des facteurs partiels à rendre fixes. En réalité, la puissance est constamment variable, et les dépendances entre les éléments du système général ont à jouer sans cesse. L'automatisation d'un tel ensemble se heurte à un obstacle, c'est que la dynamique d'un système complexe, faisant intervenir à la fois les facteurs thermiques, mécaniques et électriques, et groupant cinq ou six chaînes d'automatisme en dépendance mutuelle, n'a pas encore été poussée assez loin. Elle supposerait en premier lieu qu'on sût exprimer mathématiquement les coordonnées du système et les multiples liaisons qu'il comporte. J'avais mentionné dans mon compte-rendu précédent qu'à Namur ce point avait déjà été mis au premier plan des préoccupations; il a été comme de juste remis en lumière à Turin, et l'on ne saurait trop souligner l'importance qu'aurait immédiatement pour l'industrie un progrès scientifique dans cette direction.

Enfin, je dois signaler à l'Académie que le Président du Congrès de Turin, dans son discours d'ouverture, s'était excusé d'employer le mot « Automazione » contrairement à l'avis émis par la Commission française du langage scientifique. Toutefois, il s'est plu à reconnaître le bien-fondé du

choix français et la supériorité du mot « automatisation ». Il a argué seulement qu'en Italie l'usage du terme « automation » était établi depuis trop longtemps pour qu'il s'y pût soustraire. Cette observation du Président du Congrès de Turin souligne l'intérêt qui s'attache à se prononcer contre les mauvais néologismes au plus tôt, dès qu'ils apparaissent.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

M. **Roger Heim** s'exprime en ces termes :

Le 10e Congrès Scientifique International du Pacifique s'est tenu à Honolulu du 21 août au 6 septembre 1961, et j'eus l'honneur, désigné par l'Académie des Sciences, d'y conduire la délégation française. Plus de 40 années ont passé depuis la date mémorable où l'éminent anthropologiste américain, le Docteur Herbert E. Gregory, ouvrait alors à Honolulu la première « Pan Pacific Scientific Conference ». Peu à peu, cette manifestation a pris une importance croissante, divers pays, autrefois colonies européennes, s'y sont engagés, et ses dernières assemblées — en Nouvelle-Zélande, puis aux Philippines, enfin, en 1957 à Bangkok, auxquelles il me fut donné d'assister — marquaient successivement la progression d'une affluence aujourd'hui fort dense. Cette fois, en 1961, ce sont 2 300 délégués, appartenant à toutes les disciplines des sciences pures et appliquées, mais limitées au domaine qu'embrassent les terres et les mers du Pacifique, qui se retrouvèrent dans une multitude où les éléments anglo-saxons dominaient largement. Plus que jamais, la langue anglaise y fut pratiquement la seule admise, et la plupart des délégués français se résignèrent à parler en anglais afin de ne point risquer de voir les auditeurs se disperser aux premiers mots de leur exposé.

On ne peut nier que ce nouveau Congrès ait été remarquablement organisé par nos collègues américains, qui ont dû faire face à la pression considérable des délégués venus de presque tous les pays du monde. On ne peut nier non plus que cette réunion ait été le siège de nombreux entretiens, de plusieurs colloques de haut intérêt, d'une pulvérisation aussi — il faut bien le dire — de notes dont le caractère original n'était pas toujours évident.

La place de l'homme dans l'écosystème des îles, thème appliqué spécialement au Pacifique, fut l'occasion de développements propres à la diversité des environnements insulaires, à l'influence de la mer, à celle de l'homme, à celle des cultures, aux modifications profondes que les temps modernes imposent à la manière et au rythme de vie dans ces territoires fermés.

La pathologie des animaux domestiques, les sources de protéines dans le Pacifique, les cultures tropicales et la coordination de la production dans ces régions du monde, les problèmes des engrais et de la fertilisation des sols, notamment dans le cas du riz, les applications tirées de l'emploi des

isotopes dans le sol, le contrôle des semences, les questions propres à la conservation des terres et aux productions alimentaires, occupèrent de nombreux orateurs.

L'archéologie dans le Pacifique, les méthodes et les résultats de la géochronologie, se prolongèrent dans des préoccupations psychologiques et même politiques, par exemple dans l'étude des structures sociales et de leurs actuelles modifications dont les facteurs responsables furent discutés. Un ensemble de communications sur la culture japonaise mit en exergue l'importance des documents apportés à ce propos par la nombreuse délégation nippone. Les problèmes démographiques en général, dans l'aire Pacifique, furent aussi la raison de diverses interventions.

En botanique, nous retiendrons les discussions sur la biosystématique des plantes dans l'ensemble Pacifique, l'aspect palynologique de telles préoccupations, l'écologie et la protection des flores insulaires.

Le domaine de la productivité algologique ne pouvait être exclu du Congrès ni les rapports étroits entre les migrations humaines et celles des plantes cultivées. D'intéressantes communications s'appliquèrent au rôle des gonadotropines dans la reproduction des poissons. Les concepts immunogénétiques dans les populations marines et les facteurs affectant les poissons prédateurs, l'endocrinologie de ces animaux marins en général, les aspects biologiques et physiques des prolongements auxquels conduit la pénétration de la lumière dans les eaux marines, la pathologie des insectes et la préservation des caféiers, de la canne à sucre, du riz, du cocotier, du cacaoyer contre leurs attaques, de même que les problèmes biogéographiques, firent particulièrement l'objet de multiples relations. Les conséquences écologiques de l'emploi de produits chimiques dans les traitements auxquels sont soumis les animaux et les plantes, la régénération des forêts et leurs inventaires, le problème des feux de brousse, l'anatomie des bois, les cartes, notamment celles de végétation conduisirent à d'intéressantes présentations. Les terrasses insulaires furent au centre des discussions géologiques ainsi que l'étude des sédiments.

Une réunion de la commission spéciale des régions tropicales humides aborda les énormes problèmes auxquels s'appliquent les végétations et les biotopes de cette immense zone.

Un colloque sur les recherches dans l'Antarctique, particulièrement celles qui traitent de la météorologie et des cyclones, fut l'un des plus actifs.

On se préoccupa encore du sort — fort compromis — de la faune relictuelle et exceptionnelle des îles Galapagos, et des procédés les plus aptes à en assurer la protection.

Bien entendu, les problèmes de nutrition dans le Pacifique occupèrent de nombreuses discussions; un colloque particulier aux animaux venimeux et végétaux vénéneux, un autre sur l'écologie des mammifères, en relation

avec la santé publique, des interventions sur la filariose, le rôle des arthropodes dans les transmissions des virus sont à mentionner. Nous n'oublierons pas la remarquable exposition relative à l'étrange maladie du kuru, qui frappe certaines populations de Nouvelle-Guinée australienne. Mais il faudrait citer ici tous les thèmes traités dont beaucoup le mériteraient.

Cependant, l'excellente organisation de ce Congrès, le parfait accueil que les étrangers y trouvèrent, ne suffisent pas pour nous inciter à célébrer le principe même dont des réunions aussi larges, aussi encombrées, sont le siège. Bien des délégués, même américains, considèrent qu'une telle formule est déjà dépassée. Certes, le 11[e] Congrès International du Pacifique aura lieu à Tokyo dans quatre ans. Mais il nous paraît que la France ne saurait se désintéresser d'une réorganisation de recherches dans le Pacifique à la faveur de véritables colloques qui respecteraient la place qu'elle peut y prendre. Limités dans leur nombre, dans leurs sujets et dans leur assistance, ils réuniraient celle-ci sur invitations, selon le mode qui a si bien réussi à ceux qu'organise chaque année le Centre National de la Recherche Scientifique avec la participation de la Fondation Rockefeller. Le siège de telles manifestations ne serait pas malaisé à découvrir, puisque la France doit se souvenir qu'elle est présente dans le Pacifique, dont l'importance à tous points de vue est généralement sous-estimée dans notre pays, et que Nouméa et Papeete pourraient fort bien constituer les centres du déroulement de tels symposiums. Une pareille formule, qui s'appliquerait à des participations inspirées seulement de la compétence, trouveraient un écho chaleureux parmi certains hommes de science appartenant aux pays riverains du Pacifique ou à ceux d'Europe. Les conclusions que je puis former à l'issue de mon voyage s'inspirent donc de ce sentiment : la France peut et doit prendre l'initiative de telles manifestations qui, dans l'avenir, revêtiront un intérêt en rapport direct avec l'efficacité de cette méthode.

Ce point de vue trouverait d'ailleurs une raison supplémentaire dans la tendance des grands congrès internationaux à rompre parfois un équilibre qui s'inspirait des seules réalités scientifiques, de la vraie place prise à ce propos par divers pays dans le progrès des connaissances, enfin de la position universelle que la langue française doit conserver dans les échanges internationaux.

CORRESPONDANCE.

M. Marcel Chalvet annonce que la prochaine promotion de l'Ordre du mérite pour la recherche et l'invention aura lieu au début du mois de mars 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. Robert Courrier s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de l'Académie ce volume édité par le Centre National de la Recherche Scientifique. Il renferme les travaux des Journées scientifiques sur *Nutrition et glandes endocrines* qui se sont tenues en octobre 1960 sous la présidence de M. le Professeur Terroine, directeur du Centre de Coordination des études et recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.

M. Roger Heim présente le volume préliminaire des comptes rendus de l'*Expédition française sur les récifs coralliens de la Nouvelle-Calédonie*, organisée par la Fondation Singer-Polignac, de 1960 à 1962, dont il a écrit l'*Avant-propos*. Ce premier tome est consacré aux *Crustacés décapodes brachyoures de Tahiti et des Tuamotu*, et il est dû à M. Jacques Forest et à Mme Danièle Guinot.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *The problem of fatigue in relation to the programme of " basic education " in India. A contribution to some problems in the psycho-physiology of movitation*, by Gundappa Radjasekharan (Thèse, Uppsala).

2° *Preluxation of the hip joint. Diagnosis and treatment in the newborn and the diagnosis of congenital dislocation of the hip joint in Sweden during the years* 1948-1960, by Kurt Palmén (Thèse, Uppsala).

3° Accademia nazionale dei XL. *Osservazioni sulle biocenosi del banco a sabellaria di lavinio*, par Ester Taramelli Rivosecchi.

4° *Lekárske práce.* Edicia sekcie biologickych a lekárskych vied slovenskej Akadémie vied. I, nos 1, 2.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

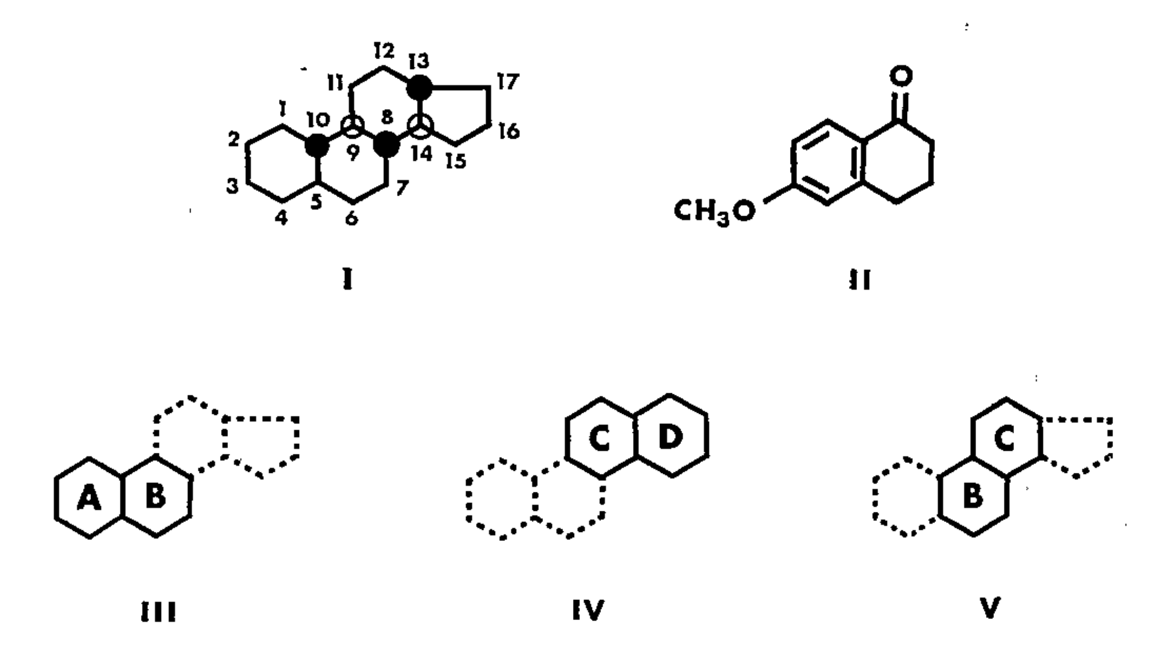
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Considérations sur la synthèse totale stéroïde.*
Note de M. Léon Velluz.

A l'issue de nos premières recherches sur l'hormone féminine de synthèse, en 1959, le recul était encore insuffisant pour juger de l'ensemble des réactions nouvellement suivies. Peu après cette phase préliminaire était donc reproduite, mais avec une étude plus détaillée, l'élaboration stéréospécifique intégrale, en vingt stades, du principe estrogène naturel ([1]), allant de pair avec celle de la 19-nor-testostérone ([2]). Il restait à envisager pour l'ensemble des résultats l'épreuve décisive d'une échelle pondérale sensiblement supérieure. Cette ultime étape ayant été franchie en 1960, sous la conduite de R. Joly, ses conclusions ont pu répondre jusqu'ici à notre attente.

C'est en définitive la suite de ces expériences, maintenant collationnées avec une foule de tentatives annexes, qui me semble permettre de dégager aujourd'hui, avec une meilleure précision, les lignes générales de la synthèse totale stéroïde qui préoccupe toujours de très nombreux chercheurs et à laquelle s'est vouée, depuis trois ans, une grande partie de l'activité de mon laboratoire à la suite des études théoriques et expérimentales de J. Mathieu, G. Nominé et E. Toromanoff.

1. L'un des moyens les plus séduisants pour obtenir la variété des termes de passage indispensables à la structure stéroïde finale (I) est, sans conteste, d'utiliser au départ une tétralone (II) dont le bloc de dix carbones, d'ailleurs souvent mis à profit en dehors de nous, se prête à trois possibilités.



Inséré en AB, l'agencement naphtalénique conduit à uneé laboration dans le sens AB → C → D (III), c'est-à-dire de type *ascendant*. Un obstacle s'oppose à cette manière de faire : l'insuffisante stéréosélectivité des réactions.

Mis en place sur CD, le bloc bicyclique engendre l'élaboration inverse DC → B → A (IV), dont le type *descendant* est sans doute facilité par une structure perhydrochrysénique entièrement hexagonale : il bénéficie, de ce fait, des excellentes méthodes correspondantes de cyclisation. Mais l'avantage ne va guère loin, face au désastre final de la rétrogradation du cycle D-homo en pentagonal.

Ainsi, nous avons été conduits à adopter la troisième séquence A ← BC → D (V), dont le type *divergent* tire profit, dès l'origine, d'un ensemble central au niveau duquel le contrôle stérique des opérations semble précisément offrir le moins d'aléas.

L'aspect stérique des réactions va constituer, à vrai dire, le problème majeur lors de l'accolement successif des cycles D et A au groupe central BC, déjà mis en place. On sait en effet que, seul, l'agencement alterne anti-trans-anti-trans des centres qui, dans l'ordre 10, 9, 8, 14 et 13 (I), forment l'épine dorsale de la molécule, correspond rigoureusement aux hormones naturelles. Mais s'il se trouve que l'orientation inversée d'un seul de ces centres condamne irrémédiablement toute tentative maladroite, il est non moins connu que la configuration trans est la plus stable pour une décalone, tandis que la forme cis est favorisée dans les perhydroindanones. Pour être stabilisée, la jonction stéroïde CD trans doit donc être chevillée par le méthyle adjacent 18 et c'est ce premier fait qui crée une difficulté sérieuse de la préparation.

Aussi s'explique-t-on que, pour construire le cycle pentagonal, l'attention se soit orientée, dans nos essais, vers l'aménagement de la réaction de Stobbe à une méthylcyanocétone, selon Johnson [3] (VI). De la sorte, le cycle D se trouve mis en place rapidement (VII). Le rendement global est de l'ordre de 65 %. Pour obtenir la forme instable ici recherchée,

CH_3, CN, C, O, CH_3O — VI + CO_2CH_3, CH_2, CH_2, CO_2CH_3 → C, D, 17, O, 14, 15, CO_2CH_3, CH_3O — VII

→ OH, 14, CH_3O — VIII → OBz, O — IX

X XI

trans (VIII), force est d'hydrogéner par attaque arrière la double liaison 14-15 après avoir pris soin de l'immobiliser, selon Banerjee ([4]), en réduisant d'abord le carbonyle 17. On évite par là même tout déplacement de l'insaturation qui découvre immanquablement le centre 14 sous sa forme la plus stable, cis.

2. Ceci obtenu, et bien qu'on dispose d'ores et déjà d'une cétone tricyclique (IX) ayant perdu le caractère aromatique, l'édification du cycle A exige pour sa part d'aussi importantes précautions. Malgré plusieurs centaines de Mémoires déjà publiés sur l'élaboration stéroïde, il n'apparaît guère, en effet, qu'un résultat formel ait pu être acquis sur ce point, n'en soit tenu pour preuve que l'extrême versatilité des réactifs engagés et des protocoles décrits.

Deux écueils doivent être surtout évités : la cyclisation pontale (X) et la déviation phénalénique (XI). Il est nécessaire, pour y obvier, d'une part de conserver en 9-10 une double liaison tenant le futur carbonyle 3 éloigné du carbone 6 et forçant ainsi la condensation entre le méthyle 4 et le carbonyle 5 (XII). Mais il faut, d'autre part, priver, au moment opportun, la position 11 de toute activation vinylique.

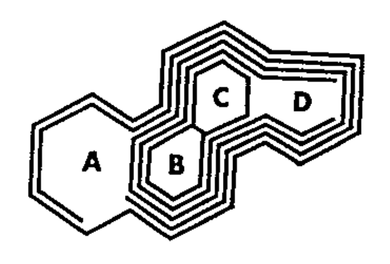
Nous avons choisi, pour créer cette dernière annelure, le dichlorobutène qui, parmi tous les réactifs déjà décrits et sous les réserves développées ci-dessus, présente le très grand avantage d'un chlore allylique mobile, lors de la condensation sur le cycle B (XII), et, tout à la fois, celui d'un chlore vinylique dont l'hydrolyse viendra utilement démasquer, en temps voulu, une méthylcétone (XIII) propice au crochetage ultime de la chaîne (XIV).

Parvenu, sur ce mode, au stade pénultième de la synthèse (XIII), c'est alors l'insertion du méthyle angulaire en 10 qu'il y a lieu d'envisager pour atteindre les dérivés de l'androstane ou du pregnane. Un tel problème mérite d'autant plus de soin que le centre d'attache à ce niveau devenant quaternaire, l'orientation ne peut plus être rectifiée d'aucune manière. Ayant donc mis en place, comme il vient d'être dit, la chaîne cétobutanique du futur cycle A (XIII), le carbonyle peut y être protégé sélec-

tivement. En fait, l'expérience montre que, par cet artifice, la méthylation (XV) procède bien par l'avant de la molécule, β. Nous n'avons pu déceler jusqu'ici l'isomère 10α dans les produits de la réaction.

Il est apparu enfin, au cours de ces travaux, qu'une adjonction précoce de l'oxygène en 11 risquait de contrecarrer le cheminement général des transformations. C'est la raison pour laquelle il a semblé intéressant de bénéficier de la présence de la double liaison 9-11 du produit de cyclisation (XVI). Cet emplacement facilite, comme on le sait, l'apport du carbonyle en 11 et, si besoin est, de diverses substitutions en 9α. L'obligation de rendements chimiques très élevés, dans ce dernier cas, confère une valeur toute particulière à la sélectivité de l'ensemble des opérations et au dédoublement optique. J'ai déjà indiqué (5) qu'en opérant le plus tôt possible sur des structures optiquement actives, on assurait avec plus de sécurité le contrôle homogène des structures et, notamment, la mesure pratique du dichroïsme circulaire que nous avons fait connaître à cette occasion, avec M. Legrand (6).

3. En bref, les observations recueillies incitent à considérer actuellement que l'édification de toutes pièces d'un noyau stéroïde offrant la configuration naturelle tire un réel avantage de la cyclisation finale en A : autrement dit, de l'élaboration du système tétracyclique dans le sens divergent A ← BC → D. Une représentation monographique localisant la densité des réactions au niveau de chaque intermédiaire traduit commodément le mode de travail ainsi adopté (*figure*), dont l'un des aspects significatifs semble être de maintenir le plus longtemps possible un tronc commun de transformations et de retarder l'éclatement des voies d'accès propres à plusieurs modèles stéroïdes (7).



(1) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, M. Vignau et J. Tessier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1510.

(2) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, J. Tessier et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084.

(3) W. S. Johnson, J. W. Petersen et C. D. Gutsche, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2942.

(4) D. K. Banerjee, S. Chatterjee, C. N. Pillai et M. V. Bhatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3769.

(5) L. Velluz, G. Nominé et J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725.

(6) L. Velluz et M. Legrand, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.

(7) L. Velluz, G. Nominé, R. Bucourt et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3903 (avec J. Tessier); *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 127 (avec Ph. Dufay).

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur le problème de Waring, en particulier pour les cubes.* Note (*) de MM. **Pierre Barrucand** et **Michel Haget**, présentée par M. Henri Villat.

Dans leur travaux sur le problème de Waring, Hardy et Littlewood ([1]) ont défini $r_{k,s}(n)$ par l'équation

$$(1)\qquad \left(1+2\sum_{1}^{\infty} x^{n^k}\right)^s = \sum_{0}^{\infty} r_{k,s}(n)\, x^n.$$

On sait qu'on a si $s \geqq 4$:

$$(2)\qquad r_{k,s}(n) \equiv C_{k,s}\, n^{\frac{s}{k}-1}\, \mathfrak{S}(n, k, s) + \delta(n, k, s) = \rho(n, k, s) + \delta(n, k, s),$$

$\mathfrak{S}(n, k, s)$ étant la série singulière dont l'un de nous a étudié quelques propriétés si $k = 3$ ([2]).

Il ne semble pas qu'on ait jamais cherché a calculer les valeurs de $r_{3,s}(n)$ ni qu'on ait précisé les propriétés arithmétiques de ces coefficients.

Grâce à l'emploi d'une machine à calculer électronique Bull Gamma ET nous avons pu obtenir toutes les valeurs de $r_{3,s}(n)$ pour $n < 2\,048$ et $1 < s \leqq 6$ en 3 h et nous comptons publier complètement ces résultats qui présentent un réel intérêt.

On sait que les fonctions arithmétiques classiques présentent « toujours » ou « presque toujours » de curieuses propriétés de congruence par rapport à certains modules convenablement choisis ([3]). L'examen de la distribution des valeurs de $r_{3,s}(n)$ révèle de remarquables régularités constatées d'abord empiriquement. Nous avons été ainsi amenés à découvrir les théorèmes suivants :

Théorème I. — *Quel que soit k et si $S = 4s(s-1)$, si $r_{k,s}(n) \neq 0$, $r_{k,s}(n) \equiv 0 \bmod S$ sauf si $n = \alpha m^k$ avec α prenant certaines valeurs et $1 \leqq \alpha \leqq s$. En particulier*

$$r_{k,3}(n) \equiv 0\,(24), \qquad r_{k,4}(n) \equiv 0\,(192), \qquad r_{k,5}(n) \equiv 0\,(80), \qquad r_{k,6}(n) \equiv 0\,(120).$$

Théorème II. — *Pour « presque tous » les nombres, si $r(n) \neq 0$, on a*

$$r_{3,3}(n) \equiv 0\,(48), \qquad r_{3,4}(n) \equiv 0\,(192), \qquad r_{3,5}(n) \equiv 0\,(160), \qquad r_{3,6}(n) \equiv 0\,(960)$$

et si $N_{0,s}$ est le nombre des n inférieurs à N ne vérifiant pas la congruence pour $r_{3,s}(n)$,

$$N_{0,s} = O\left(N^{\frac{2}{3}}\right).$$

La démonstration est entièrement élémentaire. Le nombre $r_{k,s}(n)$ peut être défini comme le nombre de représentations de n comme somme de s modules de puissances $k^{\text{ièmes}}$, compte tenu de l'ordre et du signe (si k est pair on peut supprimer les mots *modules de*). Ces représentations se distribuent, s étant fixé, en un nombre fini de formes unitaires, binaires, ..., s-naires. Ainsi si $s = 3$ nous avons a^k, $2a^k$, $3a^k$, $a^k + 2b^k$, $a^k + b^k$, $a^k + b^k + c^k$. On a donc

$$r_{k,s}(n) = \sum_{\varepsilon} k_{\varepsilon}(n)\lambda_{\varepsilon}, \tag{3}$$

ε désignant chacune de ces formes, $k_{\varepsilon}(n)$ étant le nombre de représentations de n par cette forme, compte non tenu de l'ordre et du signe, et λ_{ε} étant un coefficient entraîné par la prise en considération de l'ordre et du signe.

Il est alors facile de montrer que la forme binaire la plus simple $a^k + b^k$ entraîne $\lambda_{\varepsilon} = 4s(s-1) = S$ et tous les autres λ_{ε} sont des multiples de S, ainsi

$$r_{k,s}(n) = CS + \sum_{\varepsilon_1} \lambda_{\varepsilon_1}$$

ε_1 désignant chacune des formes unitaires a^k, $2a^k$, ..., d'ailleurs généralement incompatibles les unes avec les autres. [Naturellement $k_{\varepsilon_1}(n) = 1$.] Nous avons donc démontré le théorème I.

D'autre part si $k = 3$, le nombre des nombres $< N$ susceptibles d'être représentés par une forme binaire déterminée est $O(N^{2/3})$. Si l'on fait abstraction de ces formes on est amené au théorème II.

Ces théorèmes sont d'ailleurs susceptibles d'être améliorés. Par exemple si $k > 3$, on pourra faire abstraction des formes ternaires, on aura alors par exemple

$$r_{k,4}(n) \equiv 0 \ (384) \qquad \text{et} \qquad N_0 = O\left(N^{\frac{3}{k}}\right).$$

Cette congruence reste d'ailleurs vrai si $k = 3$ mais l'ordre de N_0 est alors très difficile à déterminer.

On trouvera de la même façon que si $k \geqq 3$:

$$r_{k,5}(n) \equiv 0 \ (1920) \qquad \text{et} \qquad r_{k,6}(n) \equiv 0 \ (5760)$$

et si $k = 3$ ces valeurs sont les meilleures possibles puisque presque tous les nombres sont susceptibles d'être somme de quatre cubes ([4]) et qu'il n'est donc pas possible de faire abstraction des formes quaternaires.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

([1]) G. H. HARDY et J. E. LITTLEWOOD, *Gottinger Nachr.*, 1920, p. 33.

([2]) P. BARRUCAND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4249.

([3]) G. H. HARDY, *Ramanujan*, Cambridge, 1940, p. 87 et 161.

([4]) H. DAVENPORT, *Acta Math.*, 71, 1939, p. 123.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Perturbations singulières des systèmes à retardement.* Note (*) de M. **Aristide Halanay**, présentée par M. Paul Montel.

On étudie le problème des solutions périodiques et presque-périodiques des systèmes à argument retardé avec un petit paramètre auprès des dérivées.

1. Soit le système

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = f[t, x(t), x(t-\tau), y(t), y(t-\tau), \varepsilon], \\ \varepsilon \dfrac{dy}{dt} = g[t, x(t), y(t), \varepsilon]. \end{cases}$$

Supposons que f et g soient par rapport à t périodiques, resp. presque-périodiques. Nous allons admettre les hypothèses habituelles de régularité. Pour $\varepsilon = 0$, on obtient le système

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = f[t, x(t), x(t-\tau), y(t), y(t-\tau), 0], \\ g[t, x(t), y(t), 0] = 0. \end{cases}$$

On suppose que le système (2) admet une solution $u(t)$, $v(t)$ périodique, resp. presque-périodique; on suppose aussi que dv/dt existe et que $\partial g/\partial t$ est presque-périodique.

Soit $Q(t) = g'_y[t, u(t), v(t), 0]$; on suppose que $(Q + Q^*)/2 \leqq -\mu E$. Il s'ensuit que Q^{-1} existe et est périodique, resp. presque-périodique. Soit

$$U(t) = Q^{-1}(t) g'_x[t, u(t), v(t), 0].$$

Nous allons désigner par f'_x, f'_{x_τ}, f'_y, f'_{y_τ}, f'_ε les dérivées de f au point $[t, u(t), u(t-\tau), v(t), v(t-\tau), 0]$. Par le changement de variables $\xi = x - u(t)$, $\eta = y - v(t) + U(t)\xi$ le système (1) devient

$$(3)\qquad \begin{cases} \dfrac{d\xi}{dt} = A_1(t)\xi(t) + B_1(t)\xi(t-\tau) + A_2(t)\eta(t) + B_2(t)\eta(t-\tau) + \varepsilon f'_\varepsilon \\ \qquad + F[t, \xi(t), \xi(t-\tau), \eta(t), \eta(t-\tau), \varepsilon], \\ \varepsilon \dfrac{d\eta}{dt} = Q(t)\eta(t) + \varepsilon\left(g'_\varepsilon - \dfrac{dv}{dt}\right) + G[t, \xi(t), \xi(t-\tau), \eta(t), \eta(t-\tau) + \varepsilon], \end{cases}$$

où

$$A_1(t) = f'_x - f'_y U(t), \qquad B_1(t) = f'_{x_\tau} - f'_{y_\tau} U(t-\tau),$$
$$A_2(t) = f'_y, \qquad B_2(t) = f'_{y_\tau},$$
$$(F) = O(|\xi|^2 + |\eta|^2 + \varepsilon^2), \quad |G| = O(|\xi|^2 + |\eta|^2 + \varepsilon^2).$$

Théorème 1. — *Si la solution banale du système*

$$(4)\qquad \frac{d\xi}{dt} = A_1(t)\xi(t) + B_1(t)\xi(t-\tau)$$

est uniformément asymptotiquement stable, le système (1) *admet pour* $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$ *une solution périodique, resp. presque-périodique unique* $x(t, \varepsilon)$, $y(t, \varepsilon)$, *telle que*

$$x(t, \varepsilon) = u(t) + \varepsilon\xi^*(t, \varepsilon)$$
$$y(t, \varepsilon) = v(t) + \varepsilon\eta^*(t, \varepsilon) - \varepsilon U(t)\xi^*(t, \varepsilon).$$

Pour le prouver, on construit la solution périodique, resp. presque-périodique du système (3) en utilisant un procédé habituel d'approximations successives et les résultats de (1). Pour les systèmes d'équations différentielles ordinaires, le résultat du théorème 1 est un cas particulier des résultats de (2), (3).

2. Considérons le cas où f et g sont périodiques de période ω et supposons que le système (2) admet une famille de solutions périodiques $u(t, c)$, $v(t, c)$. Alors le système (4) admet les solutions périodiques $\partial u(t, c)/\partial c$, $c = (c_1, c_2, \ldots, c_k)$.

On sait que dans ce cas le système adjoint du système (4) admet les solutions périodiques $q_1(t, c), \ldots, q_k(t, c)$ (4).

Si le système (3) admet une solution périodique de la forme

$$\xi(t, \varepsilon) = \varepsilon\xi^*(t, \varepsilon), \qquad \eta(t, \varepsilon) = \varepsilon\eta^*(t, \varepsilon),$$

on a

$$\int_0^\omega q_j(t, c)\{A_2(t)\eta^*(t, \varepsilon) + B_2(t)\eta^*(t-\tau, \varepsilon) + f'_\varepsilon + \varepsilon F^*\}\,dt = 0.$$

On peut montrer que

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \eta^*(t, \varepsilon) = -Q^{-1}(t)\left[g'_\varepsilon - \frac{dv}{dt}\right];$$

On en déduit le théorème suivant.

THÉORÈME 2. — *Si le système* (2) *admet une famille de solutions périodiques* $u(t, c)$, $v(t, c)$ *et si le système* (1) *admet une solution périodique* $x(t, \varepsilon)$, $y(t, \varepsilon)$ *de la forme*

$$x(t, \varepsilon) = u(t, c_0) + \varepsilon\xi^*(t, \varepsilon), \qquad y(t, \varepsilon) = v(t, c_0) + \varepsilon\eta^*(t, \varepsilon) - \varepsilon U(t, c_0)\xi^*(t, \varepsilon),$$

alors la valeur c_0 *du paramètre satisfait aux relations*

$$\int_0^\omega q_j(t, c)\Big\{A_2(t, c)Q^{-1}(t, c)\left[\frac{dv(t, c)}{dt} - g'_\varepsilon(t)\right] + B_2(t, c)Q^{-1}(t-\tau, c)\left[\frac{dv(t-\tau, c)}{dt} - g'_\varepsilon(t-\tau)\right] + f'_\varepsilon\Big\}\,dt = 0,$$
$$j = 1, \ldots, k$$

$$g'_\varepsilon(t) = g'_\varepsilon[t, u(t, c), v(t, c), 0], \qquad f'_\varepsilon = f'_\varepsilon[t, u(t, c), u(t-\tau, c), v(t, c), v(t-\tau, c), 0].$$

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) A. HALANAY, *Revue Math. pures et appliquées*, 4, no 4, 1959, p. 685-691.

(2) L. FLATTO et N. LEVINSON, *J. Math. Mech.*, 4, 1955, p. 943-950.

(3) J. K. HALE et G. SEIFERT, *Bounded and almost periodic solutions of singularly perturbed equations* (*Symposium on nonlinear vibrations*, Kiev, septembre 1961).

(4) A. HALANAY, *Revue Math. pures et appliquées*, 6, no 1, 1961, p. 141-158.

(*Institut de Mathématiques de l'Académie de la République Populaire Roumaine, Bucarest.*)

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Introduction du frottement de glissement dans la Mécanique analytique.* Note (*) de M. **Victor Vâlcovici**, transmise par M. Joseph Pérès.

1. La Mécanique analytique, telle qu'elle a été conçue par Lagrange, n'admet pas l'existence des frottements. A part quelques travaux isolés parus depuis et qui se proposent de résoudre certains problèmes impliquant des forces de frottement on ne possède pas dans la Mécanique analytique, autant que je sache, une méthode générale qui tienne compte des frottements.

Dans le présent travail je me propose de donner une méthode générale de traiter les problèmes impliquant le frottement de glissement comme réaction des surfaces sur lesquelles les points d'un système quelconque sont obligés de glisser.

Dans le cas d'un seul point A et d'une seule liaison (rhéonome),

$$\varphi(\bar{r}, t) = 0, \qquad (1)$$

l'équation fondamentale du mouvement

$$\bar{\Phi} + \bar{R} = 0, \qquad (2)$$

$\bar{\Phi}$ étant le vecteur de d'Alembert $\left(-m\ddot{\bar{r}} + \bar{F}\right)$ et $\bar{R}$ la réaction, est simplifiée en éliminant d'abord la réaction $\bar{R}$ à l'aide d'un facteur *vectoriel d'opération* $\bar{\omega}$ qui vérifie la relation

$$\bar{R}.\bar{\omega} = 0. \qquad (3)$$

La réaction R impliquant le frottement de glissement sur la surface S ayant l'équation (1) aura l'expression

$$\bar{R} = N(\bar{\nu} \mp f\bar{\tau}), \qquad (4)$$

$\bar{\nu}$ étant le verseur de la normale à S_t, $\bar{\tau}$ celui de la vitesse $\bar{\nu}_r$ de glissement sur S_t, N et f deux fonctions scalaires. L'élimination du facteur d'opération $\bar{\omega}$ entre (3) et $\bar{\Phi}.\bar{\omega} = 0$ fournira la solution.

2. Dans le cas général d'un système (A) de n points A_i ($i = 1, \ldots, n$) soumis aux m conditions de liaison

$$\varphi_j(\bar{r}_1, \ldots, \bar{r}_n, t) = 0, \qquad (5)$$

l'équation fondamentale de mouvement du point A_i sera

$$\bar{\Phi}_i + \bar{R}_i = 0. \qquad (6)$$

On arrive par induction à la formule

$$\bar{R}_i = \sum_{j=1}^{m} \bar{R}_i^j \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

$\overline{R}_i^j$ étant la contribution réactive de la liaison $\varphi_j = 0$ dans la valeur de la réaction $\overline{R}_i$. On obtient, à l'aide des facteurs d'opération $\overline{\omega}_i$ ($i = 1, \ldots, n$),

$$\sum_{i=1}^{n} \overline{\Phi}_i \overline{\omega}_i + \sum_{i=1}^{n} \overline{R}_i \overline{\omega}_i = 0.$$

En admettant la relation

$$\overline{R}_1^j \overline{\omega}_1 + \ldots + \overline{R}_n^j \overline{\omega}_2 = 0,$$

ainsi que

$$\overline{R}_i^j = N_j(\overline{\nu}_i^j \mp f_j \overline{\tau}_i^j),$$

le problème du mouvement du système (A) revient à l'élimination des facteurs d'opération $\overline{\omega}_i$ entre les relations

$$\sum_{i=1}^{n} \overline{\Phi}_i \overline{\omega}_i = 0, \qquad \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \overline{R}_i^j \overline{\omega}_i = 0.$$

Moyennant la méthode des multiplicateurs on aura

$$(7) \qquad \overline{\Phi}_i + \sum_{j=1}^{m} \lambda_j \overline{E}_i^j = 0 \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

avec la notation

$$\overline{E}_i^j = \overline{\nu}_i^j \mp f_j \overline{\tau}_i^j.$$

Le système des équations (7) est déterminé en général.

Le développement de cette Note paraîtra ailleurs.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

MAGNÉTO-HYDRODYNAMIQUE. — *Sur les effets de la conductivité électrique et la viscosité dans la propagation des ondes magnéto-hydrodynamiques.* Note (*) de M. **John Carstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

1. Dans une Note antérieure ([1]), nous avons étudié l'effet de la conductivité électrique σ dans la propagation des ondes magnéto-hydrodynamiques dans un fluide parfait, ou dans le cas où σ est assez élevée pour qu'on puisse négliger l'effet de la viscosité. Nous étudions ici, brièvement, les effets de dissipation combinés dus à la conductivité et à la viscosité dans la propagation des ondes en question.

2. Considérons donc un fluide conducteur, homogène et isotrope, emplissant l'espace entier et où il existe un champ magnétique $\vec{H}_0$, constant et uniforme. Supposons que, comme suite à une petite perturbation quelconque, un champ de vitesses $\vec{v}$ soit produit dans une certaine région du fluide, supposé initialement au repos, et soit $\vec{h}$ le champ magnétique en résultant. Si l'on prend l'axe Oz dans la direction du champ $\vec{H}_0$, on a, pour déterminer les perturbations, les équations linéarisées suivantes :

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\operatorname{grad}\left[\Phi - (\lambda + \mu)\operatorname{div}\vec{v}\right] + \frac{\mu_e H_0}{4\pi}\frac{\partial \vec{h}}{\partial z} + \mu \nabla^2 \vec{v}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial \vec{h}}{\partial t} = H_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial z} - \vec{H}_0 \operatorname{div}\vec{v} + \nu_e \nabla^2 \vec{h}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div}\vec{v} = 0, \tag{3}$$

$$\operatorname{div}\vec{h} = 0; \tag{4}$$

où, en plus des notations déjà employées ([1]), figurent les deux coefficients de viscosité λ et μ.

Prenons le rot des équations (1) et (2). Il vient (en négligeant le courant de déplacement de Maxwell)

$$\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial t} = \frac{\mu_e H_0}{2\rho_0}\frac{\partial \vec{j}}{\partial z} + \nu \nabla^2 \vec{\omega}, \tag{5}$$

$$\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \frac{H_0}{2\pi}\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial z} - \frac{\vec{H}_0}{4\pi\rho_0} \times \operatorname{grad}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nu_e \nabla^2 \vec{j}; \tag{6}$$

où $\vec{\omega} = (1/2)\operatorname{rot}\vec{v}$ est le tourbillon, $\vec{j}$ désigne la densité de courant, et $\nu = \mu/\rho_0$.

On remarque d'abord que *les tourbillons ignorent le coefficient de viscosité* λ. Ensuite, les composantes longitudinales : ω_z et j_z, ignorent les variations

de la densité ρ. On obtient pour ces composantes les équations remarquables suivantes :

$$\frac{\partial^2 \omega_z}{\partial t^2} - A_0^2 \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial z^2} - \nabla^2\left[(\nu + \nu_e)\frac{\partial \omega_z}{\partial t} - \nu\nu_e \nabla^2 \omega_z\right] = 0, \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 j_z}{\partial t^2} - A_0^2 \frac{\partial^2 j_z}{\partial t^2} - \nabla^2\left[(\nu + \nu_e)\frac{\partial j_z}{\partial t} - \nu\nu_e \nabla^2 j_z\right] = 0; \tag{8}$$

où *les deux coefficients* ν *et* ν_e *jouent un rôle symétrique*; (A_0 est la vitesse d'Alfvén).

3. Quant aux composantes transversales (ω_x, ω_y) et (j_x, j_y) elles vérifient les équations suivantes :

$$(9)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \omega_x}{\partial t^2} - A_0^2 \dfrac{\partial^2 \omega_x}{\partial z^2} - \nabla^2\left[(\nu + \nu_e)\dfrac{\partial \omega_x}{\partial t} - \nu\nu_e \nabla^2 \omega_x\right] = \dfrac{A_0^2}{2\rho_0}\dfrac{\partial^3 \rho}{\partial t\, \partial y\, \partial z}, \\ \dfrac{\partial^2 \omega_y}{\partial t^2} - \dots\dots\dots\dots\dots\dots = -\dfrac{A_0^2}{2\rho_0}\dfrac{\partial^3 \rho}{\partial t\, \partial x\, \partial z}, \end{cases}$$

$$(10)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 j_x}{\partial t^2} - A_0^2 \dfrac{\partial^2 j_x}{\partial z^2} - \nabla^2\left[(\nu + \nu_e)\dfrac{\partial j_x}{\partial t} - \nu\nu_e \nabla^2 j_x\right] = \dfrac{A_0^2}{\mu_e H_0}\dfrac{\partial^3 \rho}{\partial t^2\, \partial y}, \\ \dfrac{\partial^2 j_y}{\partial t^2} - \dots\dots\dots\dots\dots\dots = -\dfrac{A_0^2}{\mu_e H_0}\dfrac{\partial^3 \rho}{\partial t^2\, \partial x}. \end{cases}$$

Dans le cas d'un fluide incompressible, on retrouve des équations données par M. Lehnert ([2]).

4. La densité ρ satisfait l'équation

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - \nabla^2\left(a_0^2 + \frac{\lambda + 2\mu}{\rho_0}\frac{\partial}{\partial t}\right)\rho = \mu_e H_0\left(\frac{\partial j_x}{\partial y} - \frac{\partial j_y}{\partial x}\right), \tag{11}$$

a_0 étant la célérité du son.

L'élimination des quantités j_x, j_y entre les équations (10) et (11) donne pour la densité ρ l'équation suivante :

$$\begin{aligned} (12)\quad & \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left\{\frac{\partial^2}{\partial t^2} - A_0^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \nabla^2\left[(\nu + \nu_e)\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nu_e\nabla^2\right]\right\}\rho \\ & - a_0^2\nabla^2\left\{\frac{\partial^2}{\partial t^2} - A_0^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \nabla^2\left[(\nu + \nu_e)\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nu_e\nabla^2\right]\right\}\rho \\ & - \frac{\lambda + 2\mu}{\rho_0}\frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{\partial^2}{\partial t^2} - A_0^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \nabla^2\left[(\nu + \nu_e)\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nu_e\nabla^2\right]\right\}\rho \\ & = A_0^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\rho, \end{aligned}$$

qui généralise nos résultats antérieurs ([1]), ([3]) et ceux de M. Lighthill ([4]).

(*) Séance du 9 octobre 1961.

([1]) J. Carstoiu, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2070.
([2]) B. Lehnert, *Ark. f. Fys.*, 5, 1952, p. 69-90.
([3]) J. Carstoiu, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 47, 1961, p. 891-898.
([4]) M. J. Lighthill, *Trans. Roy. Soc.*, 252 A, 1960, p. 397-430.

(*Science for Industry, Inc. à Brookline, Mass., U. S. A.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES APPLIQUÉS. — *Sur la répartition des pressions dans une butée à gaz.* Note (*) de M. **Raymond Comolet**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans le cas d'un écoulement compressible isotherme et moyennant des hypothèses simples concernant le profil des vitesses, on peut trouver une répartition des pressions tenant compte des forces de viscosité et d'inertie.

Dans une Note précédente [1] nous avons donné les équations du mouvement permanent d'un fluide compressible visqueux en écoulement divergent laminaire entre deux disques plans parallèles voisins, distants de h, l'un deux tournant avec la vitesse angulaire uniforme ω autour de son axe, ce sont :

$$\rho\left(u\frac{\partial u}{\partial r}-\frac{v^2}{r}\right)=-\frac{\partial p}{\partial r}+\mu\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \tag{1}$$

$$\rho\left(u\frac{\partial v}{\partial r}+\frac{uv}{r}\right)=\mu\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial z}=0, \tag{3}$$

$$\frac{\partial}{\partial r}(\rho r u)=0. \tag{4}$$

Une solution approchée a été suggérée par les expressions suivantes qui satisfont les équations (2), (3) et (4) :

$$u=\mathrm{U}(r)f(\eta)=\mathrm{U}(r)[b(\eta-\eta^2)+c(\eta^2-\eta^3)],$$
$$v=\omega r\left[\eta+2\frac{\mathrm{K}h^2}{\mu r^2}\varphi(\eta)\right],$$

où

$$\eta=\frac{z}{h}\qquad \text{et}\qquad \varphi(\eta)=b\left(-\frac{\eta}{30}+\frac{\eta^4}{12}-\frac{\eta^5}{20}\right)+c\left(-\frac{\eta}{60}+\frac{\eta^5}{20}-\frac{\eta^6}{30}\right).$$

En introduisant cette solution dans l'équation (1) qu'on intègre ensuite entre o et h, on obtient

$$h\frac{dp}{dr}=-\frac{\alpha\mu\mathrm{U}}{h}-\beta h\rho\mathrm{U}\frac{d\mathrm{U}}{dr}+\delta h\rho\omega^2 r,$$

où

$$\alpha=f'_{(0)}-f'_{(1)},\qquad \beta=\int_0^1 f^2(\eta)\,d\eta,\qquad \delta=\int_0^1\left[\eta+\frac{2\mathrm{K}h^2}{\mu r^2}\varphi(\eta)\right]d\eta.$$

Nous admettrons que la loi de transformation du fluide, au cours du mouvement est du type polytropique : $p/\rho^k=$ Cte. En affectant de l'indice 1 les caractéristiques régnant dans une section de référence ($r=r_1$) et en posant (a_1 étant la célérité du son dans cette section) :

$$\frac{p}{p_1}=y,\qquad \frac{r}{r_1}=x,\qquad \frac{\mathrm{U}_1}{a_1}=\mathfrak{M}_1,\qquad \frac{\omega r_1}{a_1}=\mathfrak{N}_1,$$

il vient :

$$\frac{dy}{dx}\left[1-\beta\gamma\frac{\mathfrak{M}_1^2}{k}\frac{1}{x^2y^{1+\frac{1}{k}}}\right]=-\frac{\alpha\mu U_1 r_1}{h^2 p_1}\frac{1}{xy^{\frac{1}{k}}}+\beta\gamma\mathfrak{M}_1^2\frac{1}{xy^{\frac{1}{k}}}+\gamma\frac{\mathfrak{N}_1^2}{3}\left[1+\frac{3}{x}\psi\left(\frac{Kh^2}{\mu r_1^2}\right)\right]xy^{\frac{1}{k}},$$

où $\psi(K\,h^2/\mu\,r_1^2)$ est une fonction calculable de $K\,h^2/\mu r_1^2=\mathcal{R}'_1\,(h/r_1)$ avec $\mathcal{R}'_1=U_1\,h/\nu_1$.

Au voisinage de $x=1$ et si l'on admet que le mouvement radial du gaz n'est pas trop rapide ($\mathfrak{M}_1\ll 1$, $\mathcal{R}'_1\,(h/r_1)\ll 1$) on peut considérer que les deux crochets sont voisins de l'unité. Si, en outre, l'écoulement est isotherme ($k=1$) on obtient par intégration le résultat suivant :

$$y^2=e^{C(x^2-1)}+e^{Cx^2}\left[(A+BC)\operatorname{Log}\frac{1}{x^2}+B\left(1-\frac{1}{x^2}\right)-C\left(A+\frac{BC}{2}\right)(1-x^2)+\ldots\right.$$
$$\left.+\frac{(-1)^nC^n}{nn!}\left(A+\frac{BC}{n+1}\right)(1-x^{2n})+\ldots,\right.$$

où

$$A=\frac{\alpha\mu U_1 r_1}{h^2 p_1},\qquad B=\beta\gamma\mathfrak{M}_1^2,\qquad C=\gamma\frac{\mathfrak{N}_1^2}{3}.$$

La fonction y^2 peut être développée au voisinage de $r=r_1$, ce qui donne finalement :

$$\left(\frac{p}{p_1}\right)^2-1=\left[1-\left(\frac{r}{r_1}\right)^2\right][A-(B+C)].$$

Sous cette forme il est facile d'étudier le comportement de la pression le long de r, en particulier au voisinage de la section de sortie, si on prend celle-ci comme référence, et prévoir par exemple, qu'une augmentation suffisante de ω inversera le sens des variations de p le long de r.

(*) Séance du 25 septembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961. p. 1527.

ÉLECTRICITÉ. — *Potentiel électrique de rupture des gouttes de liquides tombantes, formées à partir d'une même surface de détachement.* Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu** et **Octavian Birău**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs définissent d'abord le potentiel électrique de rupture d'une goutte de liquide détachée brusquement de la masse dont elle fait partie et ensuite déterminent expérimentalement ce potentiel pour les liquides différents, en observant une étroite liaison entre la grandeur des potentiels obtenus et les moments dipolaires permanents des liquides respectifs.

En partant de la considération qu'une goutte de liquide, détachée brusquement de la masse dont elle fait partie, donne naissance à une charge électrique qui dépend de la nature du liquide considéré. Cette charge peut se mesurer au moyen de la différence de potentiel accusée par un électromètre; nous convenons d'appeler cette différence de potentiel électrique le *potentiel électrique de rupture* de la goutte du liquide employé.

Dans la présente Note, nous nous proposons d'étudier expérimentalement ce potentiel électrique de rupture pour différents liquides, en gardant comme paramètres fixes de nos expériences, d'abord la surface de détachement de la goutte du liquide (dans notre cas cette surface est circulaire, avec un diamètre de 5 mm et un canal d'approvisionnement de 1 mm comme diamètre) et ensuite la distance entre la surface de détachement et l'électrode de l'électromètre (10 mm), qui recueille la charge électrique produite. Cet électrode circulaire, en argent poli, a un diamètre de 30 mm.

La surface de détachement de la goutte fait partie d'un corps en platine, attaché à un dispositif en verre (tube capillaire), la cadence des gouttes pouvant être réglée à l'aide d'un robinet adéquat.

L'électromètre de mesure, de type SG-1 M consistait en un pendule de torsion à fil de quartz platiné, qui pouvait tourner entre deux paires de couteaux mobiles; ceux-ci recevaient le potentiel auxiliaire et pouvaient être arrangés pour plusieurs sensibilités.

La position du corps de platine, vis-à-vis de l'électrode de l'électromètre, est imposée par la valeur maximale de la différence de potentiel accusée par l'électromètre. En écartant seulement de quelques millimètres l'électrode au-dessus de la distance imposée de 10 mm, le potentiel à l'électromètre tombait brusquement et les mesures manquaient de précision. Le rapprochement trop fort de l'électromètre était de même limité par la grandeur des gouttes de liquide formées.

Ces résultats conduisaient à la conclusion que la charge électrique résultant du détachement de la goutte du liquide se trouvait due au liquide lui-même et non au support de platine. Des résultats semblables ont été obtenus en remplaçant le support de platine par un support en

plexiglass. De même, les valeurs différentes, obtenues pour divers liquides, montraient que le seul responsable de la charge électrique obtenue restait le liquide lui-même.

La charge électrique produite était instantanée et devait être captée immédiatement. Pour ce motif, l'écartement au-dessus de la limite imposée entre les deux pièces métalliques, réduisait presque totalement cette charge.

Suivant une autre observation, dont il faut tenir compte, la grandeur de la charge obtenue (donc le potentiel électrique observé) dépendait de la rapidité du détachement des gouttes. On a remédié à cet inconvénient en imposant une cadence constante dans la succession des gouttes (environ 15 s entre deux gouttes). Les mesures ont été effectuées sur une seule goutte et répétées pour obtenir une moyenne.

Le tableau suivant résume les valeurs des potentiels de rupture, V, obtenus pour divers liquides ($t = 23^{\circ}\mathrm{C}$). Ces valeurs sont données par la formule suivante :

$$V = \frac{yk}{\sqrt{\frac{3}{2}\frac{\gamma}{\delta g}}},$$

où y représente le potentiel primitif, donné par l'électromètre, k la capacité de l'électromètre, γ la tension superficielle du liquide employé, δ la masse spécifique du liquide et g l'accélération de la pesanteur.

Substance.	V (volts).	$\mu.10^{18}$.	Substance.	V (volts).	$\mu.10^{18}$.
Eau.............	+164	1,85	Nitrobenzène......	+98	3,9
Alcool mét.......	+137	1,68	Cyclohexane......	+ 1,79	0
» éth........	+123	1,70	Benzène..........	+ 3,15	0
» but........	+110	1,65	Nonane...........	+ 4,73	0
Acétone..........	+101	2,80	CCl_4.............	+ 0,76	0

La troisième colonne du tableau indique les valeurs des moments électriques permanents des divers liquides. On voit indubitablement que les potentiels élevés de rupture correspondent à des moments électriques permanents des substances différents de zéro. Les quatre dernières substances, qui possèdent des moments électriques nuls, présentent des potentiels de rupture très petits, en comparaison aux six premières substances. De cette manière, la méthode du *potentiel électrique de rupture* permet de séparer les liquides polaires et les liquides non polaires.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(Faculté de Mathématiques et de Physique, Timisoara, Roumanie.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Anomalies du coefficient d'absorption absolu de* CuI, PbI_2, AgI *à l'épaisseur critique.* Note (*) de MM. **Guy Perny** et **Rémy Lorang**, présentée par M. Jean Lecomte.

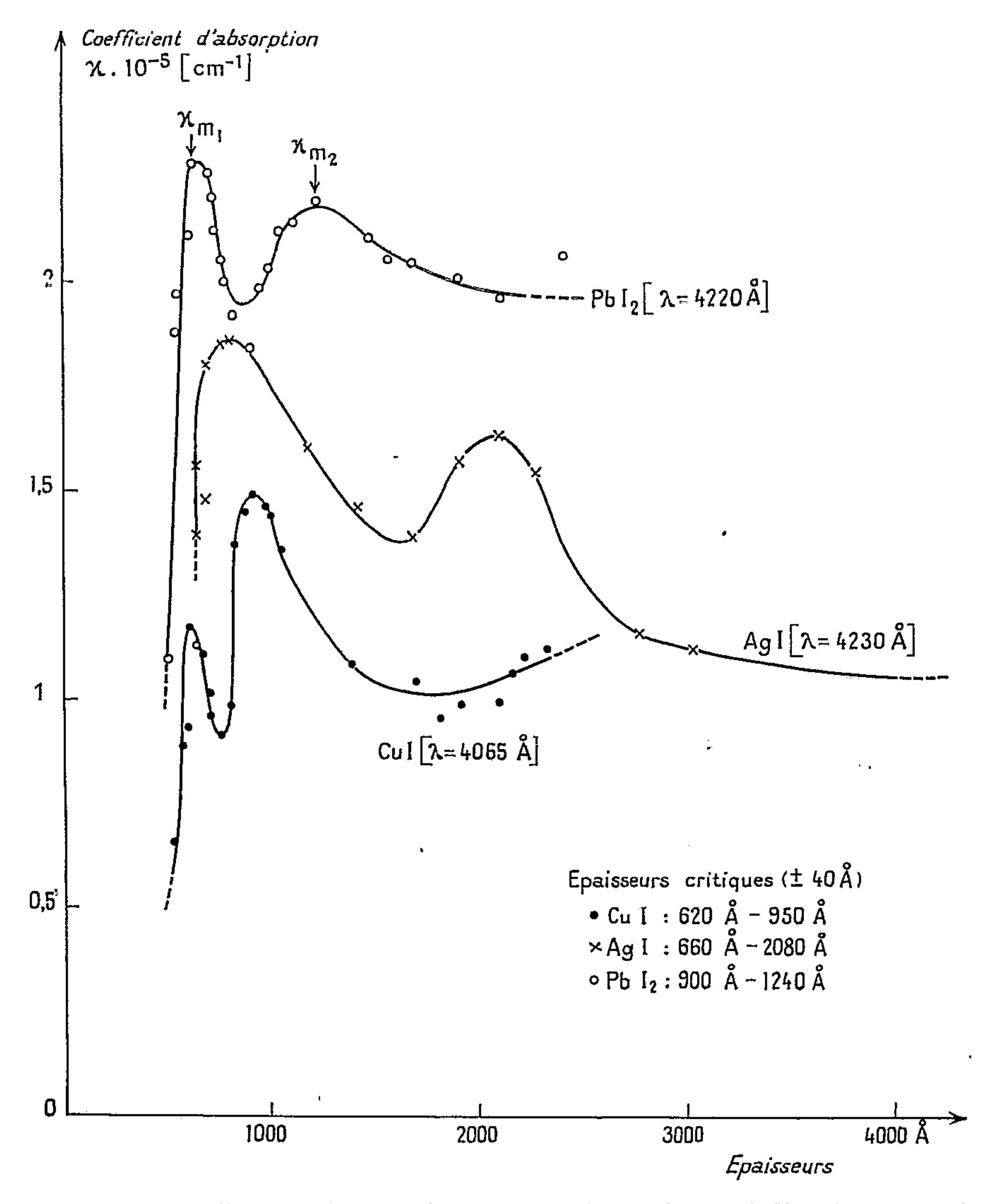
Plusieurs Communications ont déjà été consacrées, soit directement (1), (2), soit indirectement (3), (4) à l'étude des anomalies de la variation du coefficient d'absorption absolu χ, que l'on constate pour certaines épaisseurs de lames cristallines. Le phénomène semble être, à l'heure actuelle, suffisamment général et reproductible pour qu'on puisse proposer d'appeler « épaisseurs critiques » celles qui sont caractérisées par les anomalies en question.

Dans une récente Note (2), nous avions montré que les accidents dans les courbes représentatives de variations de χ, en fonction de l'épaisseur des couches, ne semblaient pas être dus à l'intervention de phénomènes d'interférences destructrices. Nous pensons qu'il s'agit bien de phénomènes originaux liés intimement à l'édification des réseaux cristallins. On pourrait tenter de formuler une théorie de la croissance des couches minces, basée simultanément sur les conceptions classiques en ce domaine et les résultats expérimentaux actuels. L'interprétation de Philip (5) serait alors assez proche de la nôtre. La connaissance approfondie du phénomène nécessite cependant encore une analyse sérieuse par diffraction électronique.

La présente Note a pour but de faire connaître les résultats que nous avons obtenus dans l'étude expérimentale, à la température ambiante, des variations de χ en fonction de l'épaisseur pour des couches minces d'iodure cuivreux, d'iodure d'argent et d'iodure de plomb. Les conditions expérimentales, relatives à la mesure des épaisseurs et des coefficients d'absorption, sont les mêmes que celles que nous avions déjà indiquées (1). Les couches de CuI et PbI_2 ont été obtenues par synthèse en phase gazeuse (ou phase vapeur) (6), par évaporation thermique des métaux dans une atmosphère d'iode. Les dépôts s'effectuaient sur des lames de verre optiquement planes. Chaque substance a été étudiée sur un échantillonnage d'une trentaine de lames. Les couches d'AgI se préparaient par ioduration de lames d'argent métalliques. Les résultats des mesures sont récapitulés sur la figure ci-après.

Nous constatons, à l'examen de ces courbes, que la « montée » progressive du coefficient d'absorption absolu χ subit, pour chaque corps étudié, des perturbations nettement marquées. La première d'entre elles correspond approximativement aux « épaisseurs critiques » suivantes : $x = 620$, 660 et 900 Å pour CuI, AgI et PbI_2 respectivement. Ces épaisseurs correspondent à une première inversion du signe de la variation de χ ; ce coefficient, partant de la valeur zéro pour des épaisseurs nulles, atteint un

premier maximum χ_{m1} qui définit ainsi un premier domaine de réédification structurale. L'existence de ce premier maximum est à rapprocher, à notre avis, des phénomènes liés aux « whiskers ».



Anomalies du coefficient d'absorption des couches minces, à l'épaisseur critique.

La modulation de la courbe $\chi = f(x)$, qui fait suite à χ_{m1} dans le sens des épaisseurs croissantes, fait ensuite ressortir une seconde épaisseur critique (CuI : 950 Å; AgI : 2 080 Å; PbI_2 : 1240 Å) liée à un deuxième χ maximum (χ_{m2}), après quoi le coefficient d'absorption tend vers sa valeur correspondant à l'état massif ([1]), ([5]).

Les phénomènes observés ici avec des composés binaires l'ont été également avec des lames de métaux simples ([5]). Pour ces dernières, on n'a reconnu qu'une seule épaisseur critique. Il serait hasardeux d'en conclure que le nombre de ces épaisseurs se relie à celui des constituants.

Il semble donc résulter de notre étude, jointe à celle de Philip, que les couches minces sont caractérisées par des anomalies de χ liées à l'existence d'épaisseurs critiques, dans le sens de la structure des réseaux cristallins.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) G. PERNY, M. BRENDLE et R. LORANG, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1618.

(2) G. PERNY et R. LORANG, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4137.

(3) R. PHILIP, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 742.

(4) R. PHILIP, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3974.

(5) R. PHILIP, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 305.

(6) G. PERNY, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 119 A.

(*Laboratoire de Physique, École Supérieure de Chimie, Mulhouse.*)

MAGNÉTISME. — *Sur les modes de déformation d'une paroi de Bloch.* Note de M. **Pierre-Gilles de Gennes** et Mme **Françoise Hartmann-Boutron**, présentée par M. Francis Perrin.

On calcule les fréquences propres relatives aux déformations de grande longueur d'onde d'une paroi de Bloch, et la contribution de ces modes à la relaxation nucléaire.

Les fluctuations de position d'une paroi de Bloch et leur effet sur la relaxation des spins nucléaires ont été étudiés notamment par E. Simanek et S. Sroubek [1] pour le mode uniforme, et par J. M. Winter [2] pour les autres modes. Nous reprenons cette question en essayant d'inclure, aussi soigneusement que possible, les effets de champ démagnétisant.

1. Soit dans un cristal parfait une paroi à 180° dont la position au repos est donnée par $z = 0$. Pour $z \gtrless 0$ l'aimantation au repos M_0 est dirigée selon $\pm Ox$. Étudions un mode dans lequel la paroi est déformée sinusoïdalement :

$$z = h(t)\cos(k_x x + k_y y) = h\cos(\vec{k}.\vec{r}_\perp). \tag{1}$$

Nous calculerons l'énergie potentielle correspondante U (par cm² de paroi) en suivant la méthode développée par Néel [3] pour l'étude des champs coercitifs. En dehors de la paroi, le champ magnétique et l'aimantation sont régis par les équations

$$\operatorname{div}\vec{H} = -4\pi\operatorname{div}\vec{M}; \tag{2}$$

$$M_x = \varepsilon M_0; \qquad M_y = M_0 H_y/H_A; \qquad M_z = M_0 H_z/H_A; \tag{3}$$

où H_A est le champ d'anisotropie et $\varepsilon = \pm 1$ selon que $z \gtrless 0$. Dans (3) nous faisons usage de la susceptibilité *statique* du milieu, ce qui est correct aux basses fréquences ($\omega \ll \gamma H_A$). Posant $\vec{H} = -\vec{\nabla}\Phi$ on peut mettre (2) et (3) sous la forme

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + Q\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}\right) = 0, \tag{4}$$

$$Q = 1 + \frac{4\pi M_0}{H_A}. \tag{5}$$

Au voisinage de la paroi le potentiel Φ doit satisfaire à

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_{z=+0} - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_{z=-0} = 4\pi\vec{n}\left[\vec{M}_{z=+0} - \vec{M}_{z=-0}\right] = 8\pi Q^{-1} M_0 h k_x \sin(\vec{k}.\vec{r}), \tag{6}$$

où $\vec{n}$ est un vecteur unitaire normal à la paroi. La solution de (4) et (6) s'écrit

$$\Phi = \frac{4\pi M_0}{QK} h k_x e^{-K|z|}\sin(\vec{k}.\vec{r}), \tag{7}$$

$$K^2 = Q^{-1}(k_x^2 + Q k_y^2). \tag{8}$$

La déformation de la paroi s'accompagne d'une distorsion en volume de l'aimantation sur une épaisseur de l'ordre de K^{-1}. L'énergie (magnétostatique et magnétocristalline) correspondante vaut (par cm^2) :

$$(9)\qquad \int_{-\infty}^{\infty} dz \overline{\left[\frac{H^2}{8\pi} + \frac{1}{2} M_0 H_A^{-1} (H_y^2 + H_z^2)\right]} = \frac{2\pi}{QK} M_0^2 h^2 k_x^2.$$

L'énergie d'échange correspondant à des déformations sur des distances K^{-1} ou k^{-1}, est négligeable. Par contre il faut inclure l'énergie due à la variation de surface de la paroi, soit $(1/4) k^2 h^2 \sigma$ (par cm^2), où σ est la tension superficielle. Au total, l'énergie potentielle vaut

$$(10)\qquad U = \left[\frac{2\pi}{QK} M_0^2 k_x^2 + \frac{1}{4} k^2 \sigma\right] h^2.$$

Soit m la masse de paroi (par cm^2). L'énergie cinétique vaut

$$(11)\qquad C = \overline{\frac{1}{2} m \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)^2} = \frac{1}{4} m \left(\frac{dh}{dt}\right)^2.$$

La fréquence du mode étudié $\omega_k/2\pi$ est donc donnée par

$$(12)\qquad \omega_k^2 = \frac{1}{m}\left[8\pi M_0^2 \frac{k_x^2}{QK} + k^2 \sigma\right].$$

Pour le cas particulièrement simple d'un milieu uniaxe [énergie magnétocristalline $(1/2) H_A M_0 \sin^2\theta$] cette formule se réduit à

$$(13)\qquad \omega_k^2 = \omega_M^2 \frac{k_x^2 e}{QK} + \omega_M \omega_A k^2 e^2,$$

avec les notations usuelles : $\omega_M = \gamma 4\pi M$, $\omega_A = \gamma H_A$; $e = (A/2M_0 H_A)^{1/2}$ est en gros l'épaisseur de paroi. En vue d'applications ultérieures, écrivons l'équation du mouvement de h :

$$(14)\qquad \frac{1}{2}\left[m \frac{d^2 h}{dt^2} + \beta_k \frac{dh}{dt} + m\omega_k^2 h\right] = \frac{f_k}{S} \qquad \text{(S, surface de la paroi)};$$

β_k est un coefficient d'amortissement phénoménologique, et f_k une « force » extérieure éventuelle (variable conjuguée de h).

2. Étudions la contribution des modes étudiés ci-dessus, à la relaxation d'un spin nucléaire situé dans la paroi, à la cote z. Au repos, le spin électronique correspondant fait avec Ox l'angle $\theta_0(z)$. Lorsque la paroi est déformée conformément à (1), cet angle devient $\theta_0 + \varepsilon(z, r_\perp, t)$, avec

$$(15)\qquad \varepsilon = \frac{\partial \theta_0}{\partial z} \cos\left(\vec{k}.\vec{r}_\perp\right) h(t).$$

La fréquence de relaxation longitudinale correspondante est

$$(16)\qquad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{2}\omega_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \varepsilon(0)\, \varepsilon(t) \rangle e^{i\omega_n t}.$$

A partir de (14), on obtient, à l'aide du théorème de Kallen et Welton [4] :

$$(17) \qquad \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle h_k(0)\, h_k(t) \rangle e^{i\omega t} = \frac{4\beta_k k_B T/S}{m^2(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \beta_k^2} \qquad (\hbar\omega \ll k_B T).$$

De (15), (16), (17), on tire (en sommant sur tous les modes) :

$$(18) \qquad \frac{1}{T_1} = (2\pi)^{-2}\, \omega_n^2\, k_B T \left(\frac{\partial\theta_0}{\partial z}\right)^2 \int dk_x\, dk_y \frac{\beta_k}{m^2(\omega_k^2 - \omega_n^2)^2 + \omega_n^2 \beta_k^2}.$$

Si l'amortissement est faible ($\beta < m\omega_n$), on peut, en utilisant la formule de Döring pour la masse m [5], mettre (18) sous la forme

$$(19) \qquad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{2}\gamma^2 k_B T \left\{ \left(\frac{\partial\theta_0}{\partial z}\right)^2 \Big/ \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dz \left(\frac{\partial\theta_0}{\partial z}\right)^2 \right) \right\} \int dk_x\, dk_y\, \delta(\omega_n - \omega_k).$$

Dans le cas uniaxe, pour un spin au centre de la paroi, on obtient finalement ($Q \gg 1$, $\omega_n < \omega_A$) :

$$(20) \qquad \frac{1}{T_1} \cong \frac{1}{20} Q^{5/4} \frac{\gamma k_B T}{M_0 e^3} (\omega_n/\omega_M)^{3/2}.$$

Prenons $H_A = 240$ Oe, $M_0 = 200$ Oe, $e = 420$ Å, $\omega_n = 4.10^8$, ordres de grandeur plausibles pour le grenat d'yttrium et de fer aux basses températures. Alors $Q = 14$, $\omega_n/\omega_M = 10^{-2}$ et $T_1 \cong 1$ ms à 4°K. Expérimentalement [6] T_1 est *plus long* (10 à 20 ms). Ceci n'est pas surprenant : la formule (12) n'est valable que pour un cristal parfait, de perméabilité infinie. En pratique, les défauts de structure déplacent vers le haut l'ensemble du spectre des fréquences. Comme on ne s'intéresse qu'à des excitations de grande longueur d'onde ($k^{-1} \sim 1\,\mu$), on peut décrire grossièrement cet effet en ajoutant au second membre de (12) et (13) une constante ω_0^2. La formule (20) est alors remplacée par $1/T_1 = 1/20\, Q^{5/4} (\gamma k_B T/M_0 e^3)\, \omega_n (\omega_n^2 - \omega_0^2)^{1/4}/(\omega_M)^{3/2}$ (pour $\omega_n > \omega_0$; pour $\omega_n < \omega_0$, $1/T_1$ est nul à l'approximation où β est négligeable).

En résumé, les mouvements de paroi fournissent un mécanisme de relaxation rapide : *a.* pour les isolants de haute perméabilité (β faible, $\omega_0 < \omega_n$); *b.* pour les conducteurs (β élevé).

(1) E. Simanek et Z. Sroubek, *Nuclear spin-lattice relaxation mechanism in Bloch Walls,* Institut de Physique, Académie des sciences de Tchécoslovaquie.

(2) J. M. Winter, *Phys. Rev.* (sous presse).

(3) L. Néel, *Ann. Univ. Grenoble,* 22, 1946, p. 299.

(4) H. B. Callen et T. Welton, *Phys. Rev.,* 83, 1951, p. 34.

(5) W. Döring, *Z. Naturforsch.,* 3 *a*, 1948, p. 373.

(6) C. Robert, *Comptes rendus,* 251, 1960, p. 2684.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Le radiateur électromagnétique sphéroïdal.* Note (*) de M. **Louis Robin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les hypothèses physiques sont analogues à celles adoptées pour le radiateur sphérique (étude de L. Robin et P. Poincelot [1]). Le *radiateur* est constitué par un ellipsoïde de révolution allongé [sphéroïde (S)], coupé en deux suivant son équateur. Les quantités électromagnétiques varient partout comme $e^{+i\omega t}$. L'espace extérieur est le vide.

La *source* produit une discontinuité du potentiel scalaire égale à $V_0 e^{i\omega t}$, le long de l'équateur; au voisinage de celui-ci, le demi-sphéroïde supérieur est au potentiel scalaire $(V_0/2)\, e^{i\omega t}$, l'autre au potentiel $-(V_0/2)\, e^{i\omega t}$. La symétrie physique coïncide avec la symétrie géométrique du sphéroïde.

Les échanges d'énergie entre le radiateur et le milieu ambiant se font uniquement à travers la coupure, le long de l'équateur (C).

l désignant la demi-distance focale du sphéroïde donné, nous utilisons le système de coordonnées sphéroïdales classiques (η, θ, φ), lié au système cartésien correspondant par les formules

$$x = l \operatorname{sh}\eta \sin\theta \cos\varphi, \qquad y = l \operatorname{sh}\eta \sin\theta \sin\varphi, \qquad z = l \operatorname{ch}\eta \cos\theta.$$

Le sphéroïde donné (S) a pour équation $\eta = \eta_0$.

Le problème posé est analogue à celui relatif au radiateur sphérique. Les conditions générales auxquelles doit satisfaire la solution sont les mêmes.

$\mathcal{H}_\varphi(\eta, \theta)$ est prise comme inconnue E_η et E_θ s'en déduisent immédiatement. $\mathcal{H}_\varphi\, e^{i\varphi}$ vérifie l'équation de Helmholtz. Nous posons $k_0 = \omega\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$, $\gamma = k_0\, l$, $B = \sqrt{\operatorname{ch}^2\eta - \cos^2\theta}$, $a = l \operatorname{ch}\eta_0$.

$\mathcal{H}_\varphi$ peut être représentée par une série

$$\mathcal{H}_\varphi(\eta, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{2n+1}\, S^{1(4)}_{2n+1}(\operatorname{ch}\eta;\, \gamma)\, \mathrm{Ps}^1_{2n+1}(\cos\theta;\, \gamma^2),$$

où α_{2n+1} est une constante, $S^{1(4)}_{2n+1}$ la quatrième fonction sphéroïdale radiale qui assure le comportement voulu à l'infini et Ps^1_{2n+1} la fonction angulaire de première espèce.

Nous en déduisons l'expression correspondante de E_θ et les α_{2n+1} sont déterminés par la condition à la surface du sphéroïde (S).

Nous pouvons poser sur celui-ci : $E_\theta(\eta_0, \theta) = (V_0/a)\, \delta(\cos\theta)$, où $\delta(\cos\theta)$ est la mesure de Dirac.

$\delta(\cos\theta)$ peut être développée en série de fonctions $\mathrm{Ps}^1_{2n+1}(\cos\theta;\, \gamma^2)$:

$$\delta(\cos\theta) \sim \sum_{n=0}^{\infty} \beta_{2n+1}\, \mathrm{Ps}^1_{2n+1}(\cos\theta;\, \gamma^2),$$

$$\beta_{2n+1} = \frac{4n+3}{4(n+1)(2n+1)}\, \mathrm{Ps}^1_{2n+1}(0;\, \gamma^2).$$

Nous en déduisons :

$$\alpha_{2n+1} = \frac{-i\varepsilon_0\omega V_0 \beta_{2n+1}}{\left\{\frac{d}{dt}\left[\sqrt{t^2-1}\, S_{2n+1}^{1(4)}(t;\gamma)\right]\right\}_{t=\operatorname{ch}\eta_0}}.$$

Nous étudions ensuite la convergence et la sommabilité des séries qui représentent la mesure de Dirac et le champ électromagnétique. A cet effet, nous remplaçons les différents facteurs de ces séries par leurs valeurs asymptotiques. Les conclusions sont les mêmes que dans le cas du radiateur sphérique. En particulier, pour $\eta > \eta_0$, la convergence absolue de la série (de $\mathcal{H}_\varphi$) est assurée quel que soit θ. Pour $\eta = \eta_0$, $\theta \neq (\pi/2)$, cette série est encore convergente (non absolument). Pour $\eta = \eta_0$, $\theta \to (\pi/2)$, $\mathcal{H}_\varphi \to \infty$.

Comme pour le radiateur sphérique, nous introduisons le vecteur $\vec{S}' = (\vec{E}/4) \wedge (\vec{\mathcal{H}} + \vec{\mathcal{H}}^*)$, $\vec{\mathcal{H}}^*$ désigne le complexe conjugué de $\vec{\mathcal{H}}$. La puissance active moyenne rayonnée par le sphéroïde (S) est égale au flux de $(\vec{S}')$ à travers la zone élémentaire de ce sphéroïde, de part et d'autre de l'équateur.

Nous posons encore : $\mathcal{K}_\varphi(\eta, \theta) = \mathcal{H}_\varphi(\eta, \theta) + \mathcal{H}_\varphi^*(\eta, \theta)$. $\mathcal{K}_\varphi[\eta_0, (\pi/2)]$ est bien défini et nous obtenons

$$\mathcal{K}_\varphi\left(\eta_0, \frac{\pi}{2}\right) = \frac{2\varepsilon_0\omega V_0}{\gamma \operatorname{sh}\eta_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta_{2n+1} \operatorname{Ps}_{2n+1}^1(0;\gamma^2)}{\left\{\frac{d}{dt}\left[\sqrt{t^2-1}\, S_{2n+1}^{1(3)}(t;\gamma)\right]\frac{d}{dt}\left[\sqrt{t^2-1}\, S_{2n+1}^{1(4)}(t;\gamma)\right]\right\}_{t=\operatorname{ch}\eta_0}}.$$

La puissance active moyenne rayonnée est $P_a = (\pi/2)\, l \operatorname{sh}\eta_0 V_0 \mathcal{K}_\varphi(\eta_0, \pi/2)$

La résistance de rayonnement : $R = V_0^2/2P_a$.

Comme pour la sphère, l'expression précédente de P_a peut être retrouvée en calculant le flux du vecteur de Poynting à travers un sphéroïde $\eta = \text{Cte}$, cette constante étant infiniment grande (P_a est égale à la moitié du module de ce flux). A cet effet, on remplace chaque terme des deux séries qui représentent E_θ et $\mathcal{H}_\varphi^*$ par sa valeur asymptotique pour $\eta \to \infty$. Dans le produit de ces deux séries, sont encore seuls à considérer les termes carrés, à cause de l'orthogonalité des fonctions $\operatorname{Ps}_{2n+1}^1(\cos\theta;\gamma^2)$. On retrouve bien l'expression précédente de P_a.

Passage à la limite $\eta_0 \to 0$: radiateur filiforme symétrique. — Le sphéroïde (S) se réduit alors au segment focal $(-l \leq z \leq l)$. Nous cherchons d'abord ce que deviennent les trois composantes non nulles du champ électromagnétique. Les trois formules qui expriment ces composantes contiennent au dénominateur la quantité $(d/d \operatorname{ch}\eta_0)\,[\operatorname{sh}\eta_0\, S_{2n+1}^{1(4)}(\operatorname{ch}\eta_0;\gamma)]$.

Compte tenu des propriétés de la fonction $S_{2n+1}^{1(4)}$, nous trouvons

$$\frac{d}{d\operatorname{ch}\eta_0}\left[\operatorname{sh}\eta_0\, S_{2n+1}^{1(4)}(\operatorname{ch}\eta_0;\gamma)\right] = \frac{-i}{\gamma A_{2n+1}^1(\gamma^2)\, K_{2n+1}^1(\gamma)} \log\frac{1}{\eta_0} + O(1).$$

$A^1_{2n+1}(\gamma^2)$ et $K^1_{2n+1}(\gamma)$ sont des fonctions de la théorie des fonctions sphéroïdales, introduites par Meixner et Schäfke. Elles s'expriment au moyen des coefficients $a^1_{2n+1,p}(\gamma^2)$ du développement de $\mathrm{Ps}^1_{2n+1}(\cos\theta;\gamma^2)$ en série de fonctions $P^1_{2n+1}(\cos\theta)$.

Lorsque le sphéroïde (S) se réduit au segment focal, les trois composantes du champ électromagnétique tendent donc vers zéro comme $1/[\log(1/\eta_0)]$. Affectons d'un indice prime les valeurs de ces composantes multipliées par $\log(1/\eta_0)$. Nous obtenons à la limite :

$$\mathcal{H}'_\varphi(\eta,\theta)=\varepsilon_0\omega k_0 l V_0\sum_{n=0}^{\infty}A^1_{2n+1}(\gamma^2)K^1_{2n+1}(\gamma)\beta_{2n+1}S^{1(4)}_{2n+1}(\mathrm{ch}\,\eta;\gamma)\,\mathrm{Ps}^1_{2n+1}(\cos\theta;\gamma^2).$$

Pour $\mathcal{H}_\varphi(0,\pi/2)$, il vient

$$\underset{\eta_0\to 0}{\text{val. princ.}}\;\eta_0\log^2\frac{1}{\eta_0}\mathcal{H}_\varphi\left(\eta_0,\frac{\pi}{2}\right)=2\varepsilon_0\omega\gamma V_0\sum_{n=0}^{\infty}[A^1_{2n+1}(\gamma^2)K^1_{2n+1}(\gamma)]^2\beta_{2n+1}\mathrm{Ps}^1_{2n+1}(0;\gamma^2).$$

En désignant par P'_a la valeur principale de $P_a\log^2(1/\eta_0)$, nous avons

$$P'_a=\frac{\pi}{36}\varepsilon_0\omega l\gamma^3V_0^2\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(4n+3)[a^{-1}_{2n+1,-n}(\gamma^2)A^1_{2n+1}(\gamma^2)]^2}{(n+1)(2n+1)[A^{-1}_{2n+1}(\gamma^2)]^2}.$$

D'où la résistance de rayonnement.

Nous avons aussi calculé ce que devient la répartition du courant de conduction, $I(\eta_0,\theta)$, le long de l'antenne, lorsque $\eta_0\to 0$.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1536

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un circuit électronique à impulsions pour la détection de la phase de deux signaux.* Note (*) de MM. **Jean Clot** et **Yvon Martin**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent un dispositif électronique original utilisable, en particulier dans la technique des systèmes asservis, pour la détection de l'angle de phase de deux signaux électriques. Le système est indépendant de la forme et de l'amplitude des signaux et permet la mesure du déphasage avec une très bonne précision.

Dans la technique actuelle de l'étude des phénomènes basse fréquence il est impératif de déterminer avec précision la valeur du déphasage existant entre deux tensions sinusoïdales ou l'écart temporel séparant les passages successifs par une valeur nulle de deux signaux quelconques.

Le système détecteur de phase que nous avons étudié et mis au point est basé sur le principe suivant.

Soient A et B (*fig.* 1) deux signaux sinusoïdaux déphasés d'un angle φ. Ces deux signaux sont transmis dans un amplificateur écrêteur à la sortie duquel on obtient les signaux A′ B′ (*fig.* 2). Après différenciation et sortie en basse impédance, on obtient pour le signal A′ (*fig.* 3) des impulsions positives (A'_1) pour les gradients positifs de tension, des impulsions négatives A'_2 pour les gradients négatifs de tension. Il en est de même pour le signal B′ (impulsions B'_1 et B'_2).

Les impulsions A'_1 et B'_1 sont utilisées, après mise en forme par deux monostables pour l'excitation d'un multivibrateur du type bistable qui fournit (*fig.* 4) le signal C dont la largeur est proportionnelle au déphasage φ.

La queue de ce signal est utilisée dans un circuit annexe pour donner une impulsion C_1 qui, avec A'_2, et après mise en forme par l'intermédiaire de deux monostables, déclenchent un second circuit bistable fournissant le signal D (*fig.* 4) de largeur proportionnelle à $\pi - \varphi$.

Les signaux C et D sont, après adaptation d'impédance, écrêtés par des diodes à effet Zéner (*fig.* 5) et transmises après intégration dans un cathodique différentiel qui élabore la demi-somme de ces derniers signaux dont la valeur est directement et linéairement proportionnelle à φ.

Le schéma de la figure 6 donne une vue d'ensemble des diverses opérations qui viennent d'être décrites.

Ce procédé de mesure permet d'obtenir une lecture du déphasage φ qui est indépendante :

a. des fluctuations éventuelles de la source haute tension d'alimentation des circuits bistables, la hauteur des impulsions C et D étant définie par des diodes Zéner;

b. des variations ou des dérives provenant de l'utilisation de tubes électroniques et en particulier des phénomènes de vieillissement et de dissymétries.

Cet ensemble détecteur de phase a été utilisé pour la réalisation d'un générateur basse fréquence qui devait fournir deux tensions sinusoïdales décalées en permanence d'un quart de période.

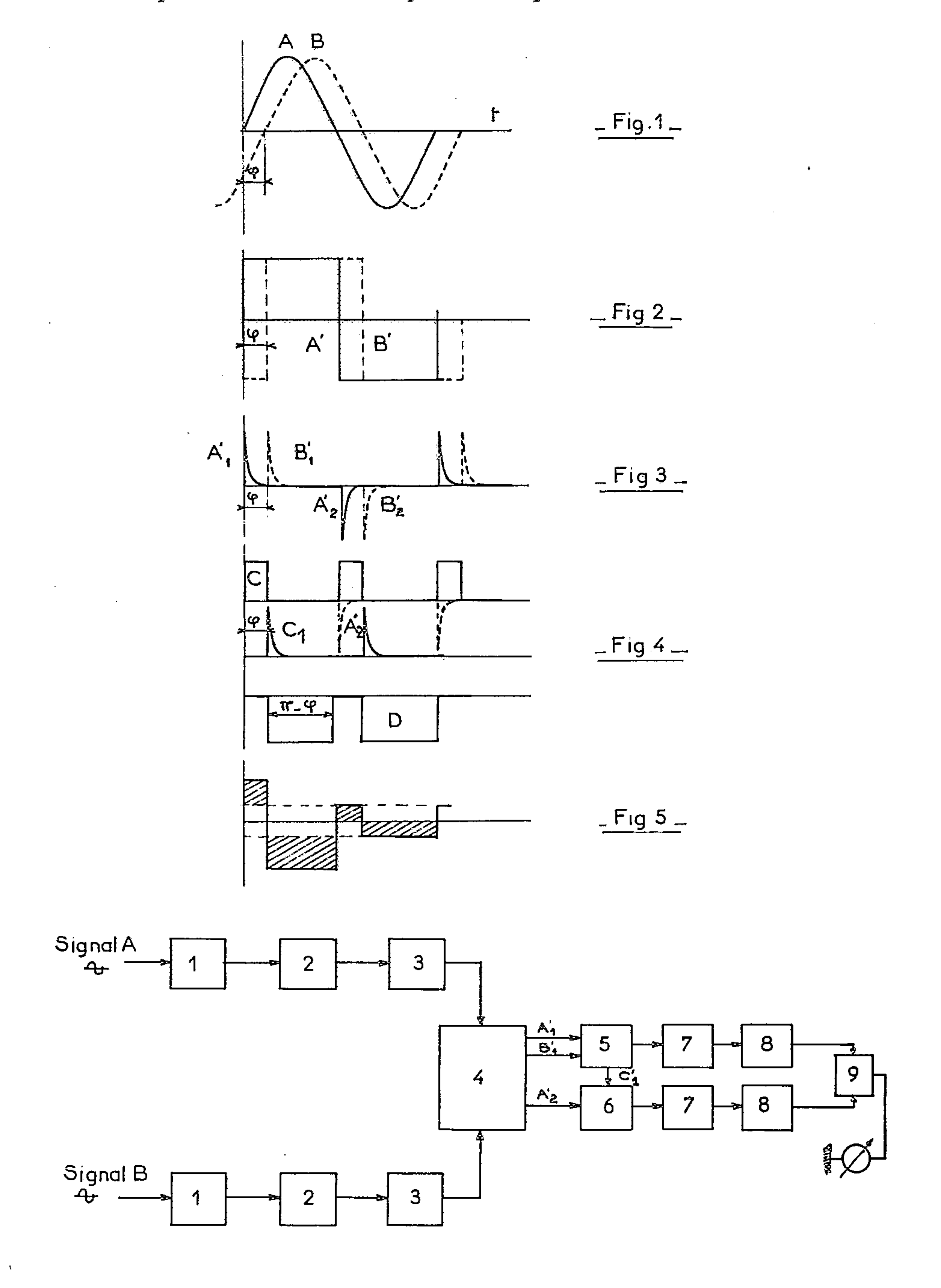


Fig.6

1, amplificateur écrêteur; 2, différentiateur; 3, mise en forme (monostables); 4, sélection des impulsions; 7, détection Zéner; 8, intégrateur; 9, cathodyne différentiel; 10, appareil de mesure.

La bande de fréquence couverte s'étend de 20 Hz à 100 kHz. La sensibilité du détecteur est de l'ordre de 2/10[e] de volt par degré dans toute la gamme de 0 à 180°.

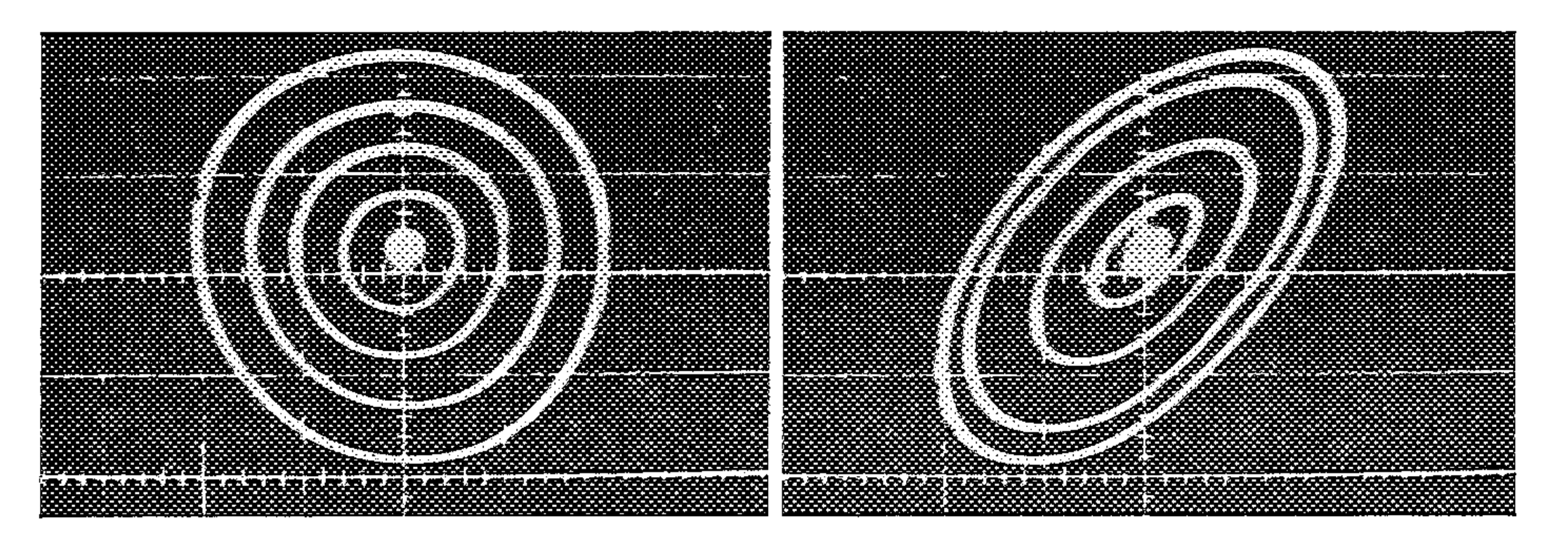


Fig. 7. Fig. 8.

Les photographies 7 et 8 montrent que le système est indépendant de l'amplitude des signaux.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(Laboratoire de Génie électrique, Toulouse).

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la réponse transitoire des amplificateurs à transistor avec réaction.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Charles Camichel.

Le calcul de la réponse transitoire à partir d'une équation différentielle-fonctionnelle d'ordre 1 montre que, pour de petits signaux, cette réponse est de la forme $e^{\alpha t}\cos\beta t$.

En absence d'écrêtage la réponse transitoire d'un amplificateur opérationnel à transistor est donnée par la solution analytique réelle de l'équation différentielle-fonctionnelle non linéaire.

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} T_0\,u'(t)+u(t)+k\mathrm{H}\,u(t-f)=T_0\,V'_e(t)+V_e(t),\\ f=f(u)=\tau_0+\tau_1\,u(t)+\tau_2\,u^2(t)+\ldots,\end{array}\right.$$

où les symboles ont la signification suivante : $u(t)=V_e(t)-\mathrm{H}V_s(t)$; $V_e(t)$, signal d'entrée; $V_s(t)$, signal de sortie; k, gain statique sans réaction; $1+k\,\mathrm{H}=c^{-1}$, taux de réaction; $2\pi/T_0$, fréquence de —3 dB sans réaction; τ_i, $i=1, 2, \ldots$, constantes réelles caractérisant le retard f (1), (2).

TABLEAU I.

τ.	$-\alpha$.	β.	τ.	$-\alpha$.	β.
0	1	–	1,41	0,0544	1,0783
0,1	1,1183	–	1,42	0,0505	1,0731
0,2	1,2958	–	1,43	0,0466	1,0679
0,3	1,6313	–	1,44	0,0429	1,0628
0,36	2,2391	–	1,45	0,0392	1,0578
$1/e$	e=2,7183	–	1,46	0,0356	1,0527
0,4	2,3603	1,0182	1,47	0,0321	1,0478
0,5	1,5881	1,5402	1,48	0,0286	1,0428
0,6	1,1171	1,6041	1,49	0,0252	1,0379
0,7	0,8070	1,5632	1,5	0,0219	1,0331
0,8	0,5912	1,4919	1,51	0,0186	1,0283
0,9	0,4349	1,4137	1,52	0,0154	1,0235
1	0,3181	1,3372	1,53	0,0122	1,0188
1,1	0,2287	1,2655	1,54	0,00915	1,0141
1,2	0,1587	1,1994	1,55	0,00612	1,0095
1,3	0,1031	1,1388	1,56	0,00315	1,0049
1,32	0,0934	1,1274	1,57	0,00023	1,0004
1,34	0,0841	1,1161		0	1
1,36	0,0752	1,1051	1,58	−0,00263	0,9958
1,38	0,0666	1,0942	1,59	−0,00544	0,9914
1,4	0,0584	1,0836	1,6	−0,00820	0,9869

Lorsque le signal d'entrée est un échelon d'amplitude h très faible $f \approx \tau_0$ et posant $u(t) = v(t) + c\,h$, (1) se réduit à

$$(2) \qquad T_0 v'(t) + v(t) + kH\, v(t - \tau_0) = 0, \qquad v(0) = (1 - c)h.$$

L'équation (2) se transforme en une expression où n'apparaît qu'un seul paramètre. En effet, si $a\,T_0 = -1$, $b\,T_0 = -k\,H$, posant

$$(3) \qquad v(t) = e^{at} y(x), \qquad x = -be^{-a\tau_0}t, \qquad \tau = -be^{-a\tau_0}\tau_0;$$

il vient

$$(4) \qquad y'(x) + y(x - \tau) = 0, \qquad y(0) = (1 - c)h.$$

Résolvant (4) sur un calculateur arithmétique par la méthode d'itération de Picard, on trouve

$$(5a) \qquad y(x) = y(0)\, e^{-\alpha x}, \qquad 0 \leqq \tau < \frac{1}{e},$$

où α est une constante qui dépend de τ. Pour $\tau \geqq 1/e$ les itérations de Picard divergent, mais la solution (5 a) admet comme prolongement

$$(5b) \qquad y = x \begin{cases} y(0)\, e^{-\alpha x} & \tau = \dfrac{1}{e}, \\ y(0)\, e^{-\alpha x} \cos \beta x, & \tau > \dfrac{1}{e}; \end{cases}$$

où α et β sont aussi des constantes qui dépendent de τ. Les valeurs numériques de α et β sont données dans le tableau I.

Du point de vue des solutions analytiques, déterminées d'une façon unique par une seule condition initiale, l'équation différentielle-fonctionnelle (2) se comporte donc essentiellement comme une équation différentielle ordinaire d'ordre 1 lorsque

$$kH\left(\frac{\tau_0}{T_0}\right) e^{\frac{\tau_0}{T_0}} \leqq \frac{1}{e}$$

et comme une équation différentielle d'ordre 2 lorsque

$$kH\left(\frac{\tau_0}{T_0}\right) e^{\frac{\tau_0}{T_0}} > \frac{1}{e}.$$

Comparant la solution (5) de (4) à la solution $y(x) = y_0\, e^{-\alpha x} \cos \omega x$ de

$$(6) \qquad y''(x) + 2\alpha y(x) + \gamma^2 y(x) = 0, \qquad y(0) = y_0, \qquad y'(0) = 0,$$

on constate que lorsque α tend vers zéro, β diminue tandis que $\omega = \sqrt{\gamma^2 - \alpha^2}$ augmente. Ce comportement différent de la fréquence, lorsqu'on approche la solution purement périodique, permet de distinguer expérimentalement les réponses transitoires décrites par l'équation (4) de celles décrites par l'équation (6).

La solution (5) permet de déterminer le paramètre τ_0 de l'amplificateur qui ne se prête pas facilement à une mesure directe. En effet, faisant varier H

on place l'amplificateur dans la condition d'opération qui correspond à la transition de (5 *a*) à (5 *b*). Il suffit alors de résoudre l'équation $se^s = 1/e\,k\,\mathrm{H}$, $s = \tau_0/\mathrm{T}_0$. En pratique il est cependant préférable de placer l'amplificateur près de sa limite de stabilité et recourir au tableau I.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) GUMOWSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 822.

(2) GUMOWSKI, LAGASSE et SEVELY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1995.

(*Laboratoire de Génie électrique, E.N.S.E.E.H.T., Toulouse.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude de l'évolution de la surface d'un verre au cours d'une opération de polissage.* Note de MM. **Maurice Navez** et **Ivan Peyches**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les auteurs essaient de séparer les différents phénomènes qui interviennent au cours d'une opération de polissage mécanique d'un verre : abrasion pure, phénomène de fluage provoquant un comblement partiel des piqûres. Ils montrent qu'il se forme à la surface des verres, par gradins, des couches superficielles enrichies en silice.

De nombreux travaux [1] ont cherché à élucider le mécanisme du polissage des verres. Certaines études tendent à faire prévaloir le caractère abrasif de l'opération, le polissage étant assimilable à un doucissage très fin. D'autres s'attachent plus particulièrement aux phénomènes physico-chimiques où tous les éléments (verre, agent polissant, milieu suspensif, frottoir) interviennent. Enfin, certains auteurs tels que Grebenschtschikow, Katschalow et plus récemment Kaller [1] en arrivent à l'hypothèse de la formation d'un « gel de silice » à la surface des verres. Nous avons repris la question à la faveur des possibilités qu'offre la microscopie électronique à haute résolution en utilisant, soit la technique des répliques directes (carbone, platine) [2] sur les surfaces polies, soit celle de la double réplique (biodène) sur les surfaces présentant un relief très tourmenté.

Nous avons utilisé un verre de composition assez classique

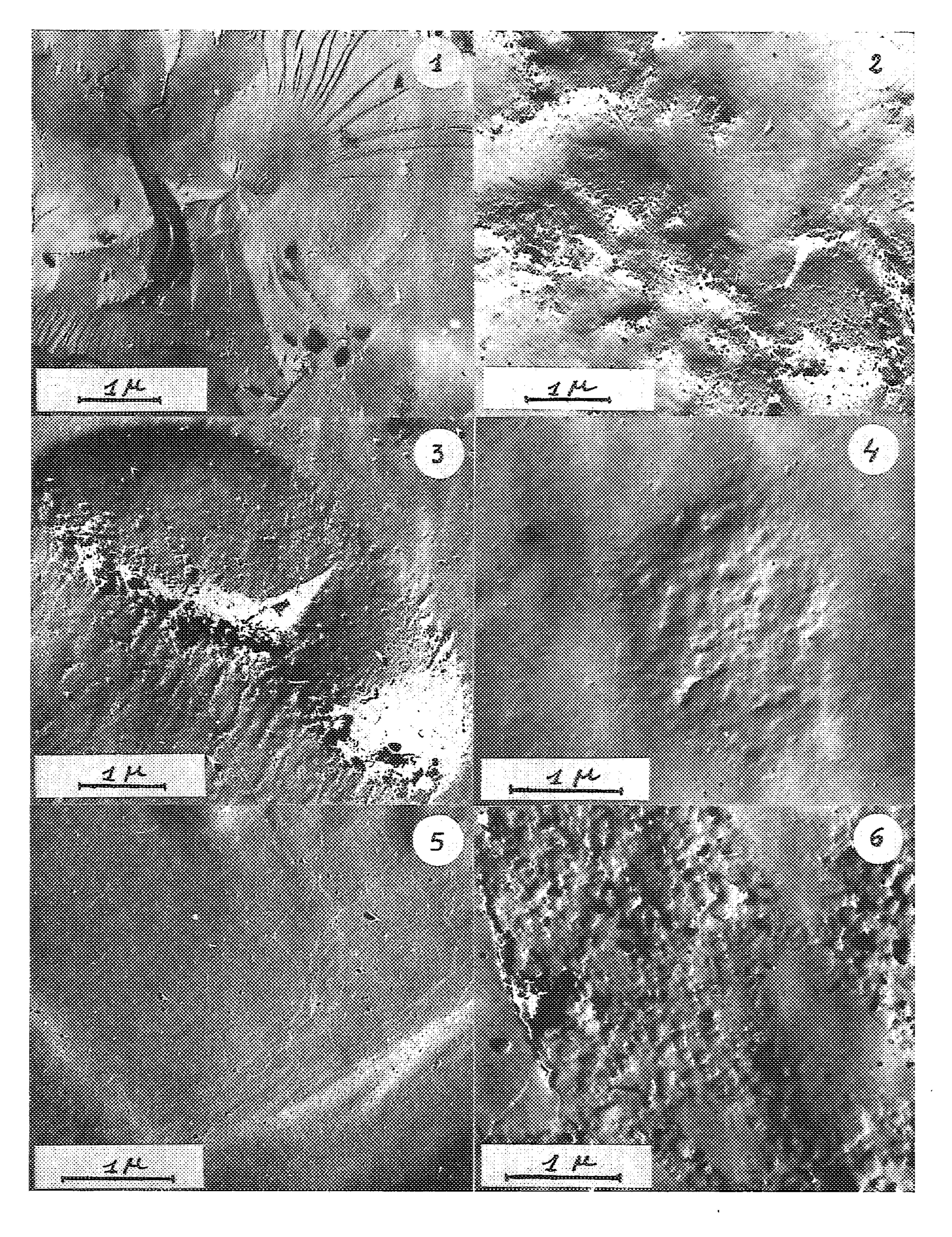
SiO_2.	Al_2O_3.	Na_2O.	CaO.	MgO.
72%	0,5%	13%	11%	3%

Les échantillons étaient préalablement doucis avec des sables de diverses granulométries dont la dimension des grains variait de 5 à 50 μ. Nous avons effectué sur ces surfaces un polissage à l'oxyde Fe_2O_3 (granulométrie élémentaire 0,1 à 3 μ) en milieu aqueux, avec un frottoir de feutre de laine. Les durées de polissage ont varié de quelques secondes à quelques minutes.

L'impossibilité d'examiner une même région quasi ponctuelle (25 μ^2) au cours du polissage nous a conduit à opérer de façon statistique, le polissage mettant en jeu des actions soit unidirectionnelles, soit réparties de façon beaucoup plus isotrope mais en gardant constants tous les autres facteurs (température, pression appliquée, pH, etc.).

Explication des figures.

Fig. 1. — Surface de verre doucie au sable.
Fig. 2. — Surface de verre en début de polissage.
Fig. 3. — Évolution d'une piqûre au cours d'un polissage unidirectionnel.
Fig. 4. — Évolution d'une piqûre au cours d'un polissage isotrope.
Fig. 5. — Surface d'un verre poli montrant des microgradins.
Fig. 6. — Surface de verre polie avec Fe_2O_3 sans eau.


1
1 μ
2
1 μ
3
1 μ
4
1 μ
5
1 μ
6
1 μ

La figure 1 représente une surface de verre doucie avec du sable dont la dernière granulométrie était comprise entre les valeurs extrêmes 5 et 20 μ. Le relief très tourmenté présente des cassures à forme conchoïdale et de nombreuses fissures. Cet aspect, typique des corps fragiles, est obtenu par le frottement des grains roulant sur la surface du verre.

Dès les premières secondes de polissage, la surface devient plane mais présente de nombreuses piqûres de contour assez vague et dont la profondeur peut atteindre 5 à 6 μ. On remarque aussi (*fig.* 2) des rayures qui peuvent s'expliquer par l'action des grains de quartz enchâssés au cours de la dernière phase du doucissage, puis libérés au début du polissage. Cette hypothèse est confirmée par l'examen en fluorescence X : lorsque le doucissage a été effectué avec du corindon, on constate, par fluorescence sur l'échantillon nettoyé et après les premiers instants de polissage, la présence de Al_2O_3 dont le taux décroît à mesure que les rayures disparaissent [3]. La première phase du polissage comporterait donc une abrasion résiduelle prolongeant et complétant en quelque sorte le doucissage proprement dit.

La poursuite du polissage révèle une disparition progressive et rapide des rayures et une évolution de la forme du contour des piqûres qui dépend de la cinématique du processus de polissage utilisé. Dans le cas du polissage dirigé, la figure 3 montre une piqûre partiellement comblée avec un bord franc opposé au sens du polissage tandis que le bord antérieur s'est déplacé dans le sens de la force exercée, manifestant ainsi le fluage de la matière dans la profondeur de la piqûre. Les grains noirs, plus absorbants, proviennent de particules de verre et surtout de grains d'oxyde arrachés par la réplique.

La figure 4 correspond à un polissage isotrope réalisé par le déplacement parallèle de tous les points du frottoir suivant une circonférence de petit rayon parcourue à grande vitesse et contenue dans le plan du verre travaillé. Elle montre qu'une piqûre se comble uniformément avec un relief superficiel très estompé. En outre, on discerne sur la surface plane des plateaux d'une hauteur d'environ 50 Å et d'étendue variable. Un calcul simple montre précisément que la perte de poids relative à un tour du polissoir correspond sensiblement à une épaisseur de verre de 50 Å. Par ailleurs, une étude antérieure [2] a montré la présence d'une granulation préexistante de même dimension à l'intérieur du verre. Ces particules, continuellement arrachées, tendent à s'accumuler dans les dépressions, formant ainsi des couches en gradins comme on peut le voir sur la figure 5. D'autre part, la fluorescence X met en évidence un enrichissement en silice des couches les plus superficielles [3]. La présence d'eau semble indispensable car le polissage à sec ne conduit jamais à la morphologie que nous venons de décrire, mais, comme le montre la figure 6, à une agglomération de granules de taille importante retenant entre elles des particules d'oxyde.

Ces résultats amènent à penser que l'opération complexe du polissage mécanique avec un oxyde en suspension aqueuse et avec feutre met en jeu plusieurs phénomènes dont l'importance relative dépend du processus cinématique : ce sont essentiellement :

a. une abrasion pure;

b. un fluage qui assure le comblement partiel des piqûres;

c. la formation d'une couche superficielle enrichie en silice et qui peut être attribuée à un gel de silice.

(1) *Colloque sur la nature des surfaces vitreuses polies*, Paris, novembre 1959.

(2) M. NAVEZ et C. SELLA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 529.

(3) C. LEGRAND, M. NAVEZ et H. MERX, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1439.

(*Laboratoire de Recherches de la Compagnie Saint-Gobain, Paris et Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Étude de l'erreur due à l'imprécision des données dans l'intégration numérique des trajectoires paraxiales en Optique électronique.* Note (*) de Mlle **Renée Lapeyre** et M. **Michel Laudet**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Établissement de deux formules permettant de calculer à chaque pas l'erreur introduite sur la solution lorsqu'on intègre une équation différentielle dont les coefficients sont approchés.

Dans deux Notes précédentes [1], [2] auxquelles nous nous référons pour les notations, nous avons donné des formules permettant de calculer l'erreur provenant de l'intégration numérique de l'équation différentielle des trajectoires paraxiales

$$y'' + f(x)y = 0 \tag{1}$$

par la méthode de Runge-Kutta lorsque les coefficients de l'équation (1) sont connus exactement. Or la fonction $f(x)$ liée à la topographie du champ est le plus souvent donnée sous la forme d'une table de ses valeurs numériques obtenues à partir de mesures expérimentales faites avec une précision limitée. Nous nous proposons dans cette Note d'étudier l'erreur qu'il peut en résulter sur la solution.

Désignons par f une fonction approchée de la fonction $f(x)$ et soit $z(x)$ l'intégrale de l'équation différentielle correspondante

$$z'' + fz = 0. \tag{2}$$

Posons

$$f(x) = f + \delta f.$$

L'erreur

$$y = y(x) - z(x)$$

est, par suite, définie par l'équation (3) :

$$(\delta y)'' + f(\delta y) = -(\delta f)y, \tag{3}$$

avec

$$(\delta y)_0 = 0, \qquad (\delta y')_0 = 0.$$

Le second membre étant un terme correctif, remplaçons $(-\delta f)$ par une limite supérieure positive Δf et $y(x)$ par sa valeur approchée z; (3) devient

$$(\Delta y)'' + f(\Delta y) = (\Delta f)z, \tag{4}$$

avec

$$(\Delta y)_0 = 0, \qquad (\Delta y')_0 = 0.$$

L'intégration simultanée de (2) et de (4) par un procédé numérique tel que l'erreur de méthode soit inférieure à l'erreur calculée, donne en chaque point z et Δy.

Appliquons ce résultat au cas particulier déjà considéré de l'algorithme de Runge-Kutta à l'ordre $q = 2$ [3] et supposons le pas h choisi de telle

sorte que l'erreur d'approximation soit négligeable devant Δy, on obtient un premier type de formule

$$(5)\quad \begin{cases} (\Delta y)_{n+1} = (\Delta y)_n \left[1 - \frac{h^2}{6}(2f_n + f_{n+1}) \right] + (\Delta y')_n h \left[1 - \frac{h^2}{6} f_{n+1} \right] + \frac{h^2}{6}[2z_n + z_{n+1}]\Delta f, \\ (\Delta y')_{n+1} = -(\Delta y)_n \frac{h}{2}(f_n + f_{n+1}) + (\Delta y')_n \left[1 - \frac{h^2}{2} f_{n+1} \right] + \frac{h}{2}[z_n + z_{n+1}]\Delta f. \end{cases}$$

Si au point x_n : $(\Delta y)_n = (\Delta y')_n = 0$ l'erreur commise sur un pas est, d'après les expressions (5) :

$$(\Delta y)_{n,n+1} = \frac{h^2}{6}(2z_n + z_{n+1})\Delta f,$$
$$(\Delta y')_{n,n+1} = \frac{h}{6}(z_n + z_{n+1})\Delta f$$

et, par suite, en tenant compte des formules de propagation [1], l'erreur due à l'imprécision des données est au point x_{n+1} :

$$(6)\quad \begin{cases} (\Delta y)_{n+1} = (\Delta y)_{n,n+1}\left(1 - \frac{h^2}{2} f_n\right) + h(\Delta y')_{n,n+1}\left(1 - \frac{h^2}{6} f_n\right), \\ (\Delta y')_{n+1} = -(\Delta y)_{n,n+1} h f_n + (\Delta y')_{n,n+1}\left(1 - \frac{h^2}{2} f_n\right). \end{cases}$$

Dans le tableau ci-dessous nous comparons les résultats obtenus par les deux méthodes avec la valeur approchée $\Delta = y - z$ calculée pour δy.

L'exemple numérique traité est le suivant :

$$y'' + \frac{3}{(1+x^2)^2} y = 0; \qquad x_0 = 0; \qquad y_0 = 1; \qquad y'_0 = 0.$$

Le pas a été pris égal à 1/100e, et f choisi de telle sorte qu'on ait $\Delta f = 0{,}005$.

Dans la première colonne figure l'erreur d'approximation $e(x)$ résultant de l'application de l'algorithme de Runge-Kutta à l'ordre $q = 2$ lorsque la fonction $f(x)$ est connue exactement.

Ces formules se généralisent aisément à l'ordre $q = 4$.

			$10^6\Delta y$.				$10^6\Delta^* y$.	
x.	$10^6 e(x)$.	$10^6\Delta$.	Formules (5).	Formules (6).	$10^6 e^*(x)$.	$10^6\Delta^*$.	Formules (5).	Formules (6).
0,0..	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1..	0	24	25	25	5	404	495	495
0,2..	1	88	98	98	11	852	962	961
0,3..	2	195	215	215	19	1 286	1 375	1 374
0,4..	5	342	379	379	29	1 534	1 720	1 718
0,5..	8	514	557	556	38	1 797	1 989	1 985
0,6..	12	713	766	765	47	2 135	2 179	2 172
0,7..	17	934	990	988	54	2 278	2 292	2 281
0,8..	23	1 164	1 222	1 218	58	2 332	2 333	2 318
0,9..	29	1 394	1 454	1 450	61	2 241	2 304	2 286
1,0..	35	1 612	1 681	1 674	63	2 121	2 210	2 189

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3431.

(2) Mlle R. Lapeyre, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1315.

(3) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1874.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre de vibration et structure du sulfocyanure de baryum hydraté* $Ba(SCN)_2, 2H_2O$. Note de M. **André Tramer**, transmise par M. Auguste Rousset.

La structure des cristaux monocliniques, proposée par Zvonkova [1] d'après l'étude aux rayons X, s'accorde bien avec les propriétés optiques : $Ba(SCN)_2, 2H_2O$ est un biaxe négatif; la bissectrice aiguë coïncide avec l'axe b(X) et la bissectrice obtuse Z forme des angles de 60 et 45° avec les faces (100) et (001). Les valeurs des indices de réfraction mesurés par la méthode du prisme sont : $n_X = 1,55$; $n_Y = 1,64$; $n_Z = 1,71$. Le calcul des polarisabilités confirme la perpendicularité des ions SCN^- à l'axe b et donne pour la valeur de $2\theta = 74°$, angle entre les deux familles d'ions SCN (Zvonkova trouve $2\theta = 80° 40'$).

Le dénombrement des fréquences actives en absorption et en diffusion est donné dans le tableau I.

TABLEAU I.

Dénombrement des fréquences.

	A_g.	B_g.	A_u.	B_u.
Raman	$\varepsilon_{XX}, \varepsilon_{YY}, \varepsilon_{ZZ}$	$\varepsilon_{XZ}, \varepsilon_{XY}$	*ia*	*ia*
Infrarouge	*ia*	*ia*	p_X	p_Y, p_Z
Internes SCN :				
$\nu_1(\Sigma)$	2	0	0	2
$\nu_3(\Sigma)$	2	0	0	2
$\nu_{2a}(\pi_\parallel)$	2	0	0	2
$\nu_{2b}(\pi_\perp)$	0	2	2	0
Internes H_2O	6 (4)	0 (2)	0 (2)	2 (0)
Librations R SCN $\pi_\parallel$	2	–	–	2
Librations R SCN $\pi_\perp$	–	2	2	–
Librations RH_2O	2	4	4	4
Translations	10	5	4	8
TOTAL	26 (ou 24)	13 (ou 15)	12 (ou 14)	24 (ou 22)

Les nombres entre parenthèses ont été calculés en supposant que les atomes H se trouvent sur des plans de symétrie, les autres en admettant qu'ils sont en position générale.

Pour simplifier l'analyse du spectre, on peut considérer l'ensemble de $(SCN^-)_2$ (ions de différentes familles) comme un groupement de symétrie approchée C_{2v}. Son pseudo-axe de symétrie coïnciderait avec la normale Y

au plan des axes optiques. On obtient le schéma suivant de couplages :

Ion.	Cristal. C_{2Y}.		Raman.	Infrarouge.
Σ, $\pi_{\parallel}$	A_g	(s)	ε_{XX}, ε_{YY}, ε_{ZZ}	ia
		(as)	ε_{YZ}	ia
	B_u	(s)	ia	p_Y
		(as)	ia	p_Z
$\pi_{\perp}$	A_u	(s)	ia	ia
		(as)	ia	p_X
	B_g	(s)	ε_{XY}	ia
		(as)	ε_{XZ}	ia

où (s) indique la symétrie et (as) l'antisymétrie envers l'axe Y de notre modèle.

Les spectres Raman et infrarouge sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Spectre Raman.

ν.	I.	Élément du tenseur.	Symétrie, attribution.
24	F	$\varepsilon_{XZ} > \varepsilon_{XY}$	B_g (as) R_{SCN}
32	F	ε_{XX}, ε_{YY}, ε_{ZZ}	A_g (s) R_{SCN}
45	aF	$\varepsilon_{XY} \gg \varepsilon_{XZ}$	B_g (s) R_{SCN}
50	f	$\varepsilon_{YZ} \gg \varepsilon_{YY}$	A_g (as) R_{SCN}
65	f	ε_{XZ}, ε_{XY}	$B_g R_{H_2O}$?
90	f	ε_{XX}, ε_{YY}, ε_{ZZ} (ε_{YZ})	$A_g R_{H_2O}$?
142	m	ε_{XX}, ε_{YY}, ε_{ZZ}	A_g (s)
148	f	ε_{XZ}	B_g (as)
165	f	ε_{XY}	B_g (s) R_{H_2O} ?
757	m	ε_{XX}, ε_{YY}, ε_{ZZ}	A_g (s) ν_3 (SCN)
2 063	m	$\varepsilon_{YZ} > \varepsilon_{YY}$, $\varepsilon_{XX} = 0$	A_g (as) ν_1 (SCN)
2 073	F	$\varepsilon_{YY} \approx \varepsilon_{ZZ} > \varepsilon_{YZ}$, $\varepsilon_{XX} = 0$	A_g (s) ν_1 (SCN)
3 475	f	–	ν_1 et $\nu_3 H_2O$
3 540	tf		

Spectre infrarouge.

	E‖OX.	E‖OY.	E‖OZ.	Symétrie.
758	–	m	m	B_u ν_3
		m	m	$B_u 2\nu_2$
1 630	F	F	F	ν_2 (H_2O)
2 070	F	tF	tF	B_u (?) ν_1
2 529	–	f	–	B_u (s) $\nu_1 + \nu_{2a}$
2 532	–	–	tf	B_u (as) $\nu_1 + \nu_{2a}$
2 538	f	–	–	A_u $\nu_1 + \nu_{2b}$
2 824	–	m	aF	B_u $\nu_1 + \nu_3$
3 500	tF	tF	tF	(H_2O)

Les fréquences externes de l'ion SCN^- sont voisines de celles de NH_4SCN ([2]). Ce résultat indique que la perturbation de l'ion SCN^- par l'atome Ba^{++} est de même type et de même ordre de grandeur que celle due aux liaisons H entre l'ion SCN^- et l'ion NH_4^+.

Les polarisations des bandes du spectre infrarouge s'accordent bien avec la structure. La composante p_X du moment électrique est nulle pour les transitions Σ : $\nu_3 = 757$, $\nu_1 + \nu_3 = 2\,824$ et $2\nu_{2a} + 2\nu_{2b} = 940$ cm^{-1}, la bande de combinaison $\nu_{2a} + \nu_{2b}$ est absente comme dans les cas de KSCN et NH_4SCN. En outre, on observe des intensités différentes selon que le faisceau est polarisé suivant OY ou OZ, pour les bandes

$$\nu_1 + \nu_3 = 2\,824\,(p_Z > p_Y) \qquad \text{et} \qquad \nu_1 + \nu_{2a} = 2\,530 \text{ cm}^{-1}\,(p_Y > p_Z).$$

La bande ν_1 est trop intense en infrarouge pour qu'on puisse déterminer sa position exacte, son état de polarisation et sa structure fine. Dans le spectre Raman, la raie est dédoublée et l'état de polarisation de ses composantes s'accorde bien avec l'approximation des vibrations symétriques et antisymétriques par rapport à l'axe Y.

La bande $\nu_1 + \nu_3 = 2\,824$ cm^{-1} du spectre infrarouge est simple et, si l'on néglige l'anharmonicité, on obtient $\nu_1 = (\nu_1 + \nu_3) - \nu_3 = 2\,067$ cm^{-1}, moyenne des fréquences du doublet Raman. Ces relations confirment l'explication du dédoublement de la raie ν_1 par le couplage. Les fréquences de déformation peuvent être déterminées d'après les fréquences $\nu_1 + \nu_2$. En admettant $\nu_1 = 2\,067$, on obtient $\nu_{2a}\,(\|) = 463$ et $\nu_{2b}\,(\perp) = 471$ cm^{-1}, en accord avec $2\nu_2 = 940$.

Les fréquences des bandes de l'eau de cristallisation correspondent à des liaisons par l'hydrogène assez faibles.

Dans le spectre Raman de basses fréquences, on trouve 9 raies sur 25 prévues (dont 4 librations SCN et 6 librations H_2O). Trois de ces raies d'une intensité supérieure à celle des autres, ont l'état de polarisation bien déterminé et leur symétrie : B_g (as) = 24, A_g (s) = 32, B_g (s) = 45 cm^{-1} correspond à celle prévue pour trois des quatre librations des ions SCN. La raie A_g (as) = 50 cm^{-1}, d'une intensité beaucoup plus faible pourrait correspondre à la quatrième fréquence de libration. Ce spectre est analogue au spectre de KSCN, où il manquait aussi une fréquence de libration parallèle au plan de symétrie (A_{1g}). On pourrait donc interpréter ces raies comme fréquences de pivotements des SCN fortement abaissées en comparaison avec KSCN.

Le spectre de basses fréquences contient aussi trois raies qui se différencient des autres par leur caractère diffus et dont les types de symétrie s'accordent avec ceux prévus pour des librations de molécules d'eau : 65 (B_g), 90 (A_g) et 148 + 165 (B_g).

(1) Z. V. Zvonkova et G. S. Zhdanov, *J. Phys. Chem. U. R. S. S.*, 24, 1950, p. 1345.
(2) A. Tramer, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2755.

(*Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne, Paris.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la configuration du faisceau ionique des sources à excitation électrique de haute fréquence au niveau du canal d'extraction.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc**, **André Degeilh** et **Robert Saporte**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On utilise une source H. F. dont le canal d'extraction est divisé en trois parties isolées électriquement, et l'on mesure le courant reçu par chacune de ces trois sections. On étudie l'influence de la tension d'extraction, de la pression dans la chambre d'ionisation et de la tension d'accélération des ions. On en déduit les conditions de fonctionnement optimal de la source.

Le modèle de source utilisé a été décrit précédemment [1] et le gaz employé reste l'argon. Nous avons modifié le canal d'extraction long de 6 mm (aluminium pur) en le divisant en trois parties isolées électriquement (*fig.* 1). Une cheminée maintient l'ensemble et assure les connections électriques : elle comprend, de bas en haut, un disque-support de kovar (1), un cylindre de stéatite (2), un cylindre de kovar (3), un cylindre de stéatite (4), un cylindre de kovar (5). Les cylindres (3) et (5) assurent le contact électrique avec les sections II et I du canal d'extraction.

La construction de la cheminée a nécessité la mise au point d'une technique spéciale : les éléments (1) à (5) sont enduits de poudre de verre et passés au four à 900°C après empilement sur un calibre cylindrique de talc, détruit ensuite par alésage; l'intérieur de la cheminée est rodé à un diamètre de 3,76 mm. On introduit alors les sections I, II et III à l'intérieur de la cheminée en les séparant par des cylindres (V) en verre (épaisseur : 0,45 mm) calibrés intérieurement à un diamètre de 3,25 mm.

Nous avons mesuré la variation des courants ioniques I_1, I_2 et I_3 recueillis sur les sections I, II et III respectivement en fonction de la tension d'extraction V_{ext}, de la pression p dans la source et de la tension d'accélération des ions V_{acc}. Nous en déduisons le courant I_{cat} reçu par la cathode ($I_{cat} = I_1 + I_2 + I_3$). D'autre part, nous avons mesuré le courant I extrait de la source et recueilli sur une cible [1].

Influence de la tension d'extraction (*fig.* 2). — Les courbes ont été construites dans les conditions suivantes : pression dans la source : 24 μ de mercure; débit d'argon : 5,5 cm³/h; $V_{acc} = 5\,000$ V.

La section III reçoit des électrons provenant d'émissions secondaires sur l'électrode d'accélération : c'est pourquoi I_3 est négatif.

Les minimums de I_1 et I_2 pour V_{ext} voisins de 4 000 V, prouvent que le faisceau d'ions est très convergent à l'intérieur du canal d'extraction : on retrouve ainsi les conditions optimales de convergence données précédemment [1].

Influence de la pression (*fig.* 3). — Les courbes ont été construites pour $V_{ext} = 4\,200$ V, $V_{acc} = 5\,000$ V. On remarque que le maximum de I correspond bien à la pression de 21,5 μ de mercure [2], et que la pression n'a que peu d'influence sur la convergence du faisceau au niveau du canal d'extraction.

Influence de la tension d'accélération (*fig.* 4). — Les courbes ont été construites pour $V_{ext} = 3\,000$ V, $p = 25\ \mu$ de mercure, un débit d'argon de 6 cm³/h.

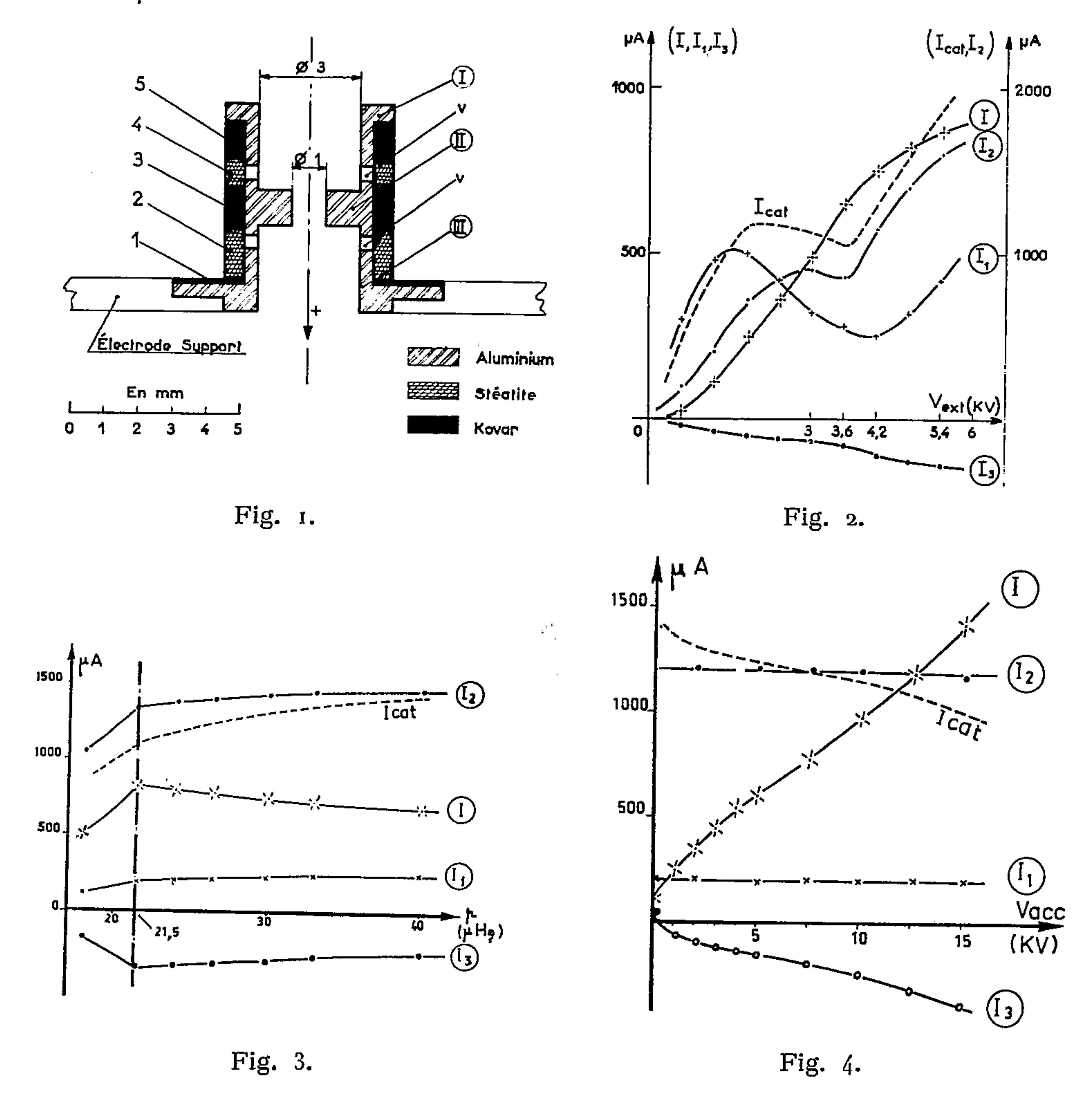


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

I_1 et I_2 restent constants quelle que soit V_{acc} : cette tension ne joue aucun rôle dans les phénomènes se produisant au-dessus du diaphragme. Le diaphragme empêche le réseau d'équipotentielles de l'espace d'accélération de pénétrer dans la chambre d'ionisation. Ce point confirme tout l'intérêt de son emploi pratique.

Conclusion. — La pression et la tension d'accélération n'ont pas d'influence sensible sur la convergence du faisceau d'ions au-dessus du diaphragme du canal d'extraction. Seule V_{ext} définit les conditions optimales d'extraction.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) D. BLANC et A. DEGEILH, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1647.

(2) D. BLANC et A. DEGEILH, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2009.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des couches minces d'anthracène par diffraction électronique.* Note (*) de MM. **Candida Gheorghiţă-Oancea**, **Ion Teodorescu** et **George Teodorescu**, transmise par M. Francis Perrin.

En utilisant la méthode de diffraction électronique pour déterminer la structure des couches minces d'anthracène obtenues par évaporation thermique dans le vide sur divers supports, nous avons établi : les couches déposées sur le chlorure de sodium et sel Seignette fraîchement clivés présentent un mélange de matériel orienté et polycristallin, sur le gypse fraîchement clivé présentent un effet de texture, sur le cristal de mica fraîchement clivé, sel Seignette non clivé frais, quartz, verre, chlorure de sodium poli ou clivé depuis longtemps présentent une structure polycristalline et sur le collodion un état amorphe.

Des études effectuées sur la conductibilité électrique et la photoconductibilité des couches minces d'anthracène, obtenues par évaporation thermique dans le vide, ont conduit à la conclusion que ces couches présentent des propriétés de semiconducteurs ([1]) à ([4]). Pour obtenir des informations supplémentaires sur leur structure et pour établir l'influence de la nature du support nous avons employé la méthode de la diffraction électronique.

Les couches minces ont été obtenues dans les mêmes conditions de vide (10^{-5} mm Hg) et à la même température du support $\sim$ 23°C. Leur épaisseur a varié entre 0,1-1 μ. Comme supports ont été utilisés des monocristaux comme : chlorure de sodium, sel Seignette, mica, et aussi des surfaces préparées par polissage, comme : quartz, verre et cristal de chlorure de sodium poli. Ont été utilisées aussi les pellicules minces de collodion déposées sur le réseau.

L'examen électronographique des preuves, a conduit aux résultats suivants :

1° Les couches minces d'anthracène obtenues par évaporation dans le vide sur les cristaux de chlorure de sodium et du sel Seignette fraîchement clivés, se présentent sous forme d'un mélange de matériel orienté et polycristallin.

La figure 1 *a* représente l'électronogramme d'une couche mince d'anthracène déposée sur le chlorure de sodium fraîchement clivé. On voit que au-dessus des anneaux continus qui représentent un effet polycristallin, s'est déposée une série d'arcs très intenses qui mettent en évidence un fort effet d'orientation. Un effet d'orientation moins prononcé, on voit dans la figure 1 *b*, qui représente l'électronogramme d'une couche d'anthracène déposée sur le sel Seignette fraîchement clivée. Le plus puissant effet d'orientation s'observe dans le cas de dépôts sur gypse fraîchement clivé, ce qu'on constate dans la figure 1 *c*, où l'image est formée des points allongés et où les anneaux continus manquent. Ici, est bien mis en évidence un effet de texture, d'après une direction bien précisée, tous les points étant disposés sur des droites parallèles.

Si les couches d'anthracène ont une épaisseur de l'ordre des microns, la quantité de matériel polycristallin est en excès et le phénomène d'orientation est moins accentué que dans le cas des couches plus minces.

2° En cas d'évaporation sur les cristaux de mica fraîchement clivé, quartz, verre et chlorure de sodium poli ou clivé depuis longtemps, on forme des couches polycristallines sans aucune trace de matériel orienté.

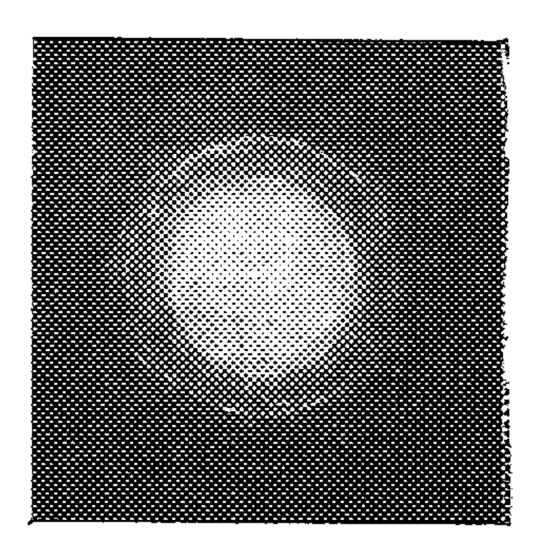


Fig. 1 *a*.

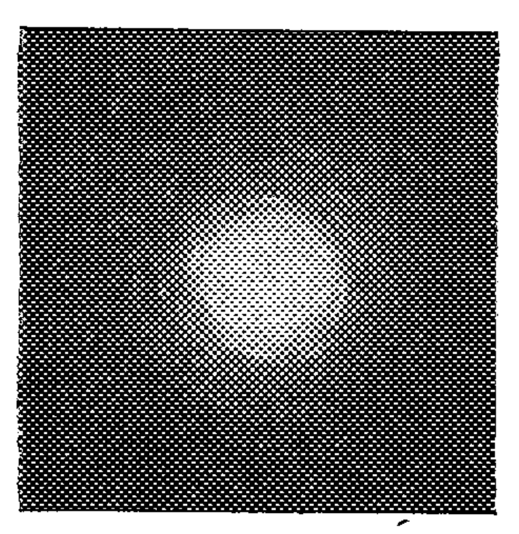


Fig. 1 *b*.

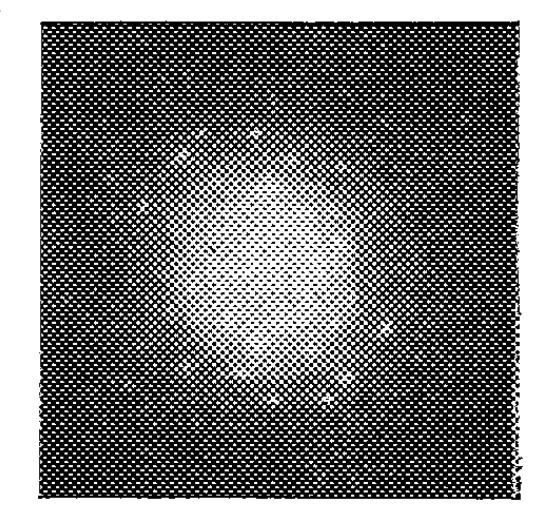


Fig. 1 *c*.

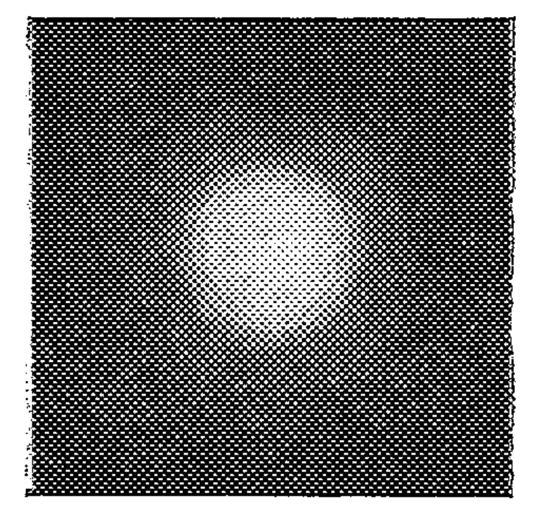


Fig. 2 *a*.

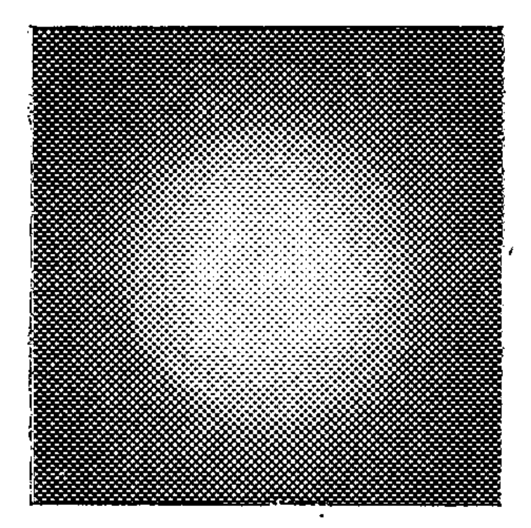


Fig. 2 *b*

La figure 2 *a* se réfère à une évaporation sur une plaque de quartz et elle est analogue à une évaporation sur un support de verre poli. La figure 2 *b* se réfère à une évaporation sur un cristal de mica fraîchement clivé et l'on constate que la structure est polycristalline ainsi que dans la figure 2 *a*. Des électronogrammes semblables à la figure 2 *b* ont été obtenues aussi sur des preuves d'anthracène déposées sur le sel Seignette, gypse et chlorure de sodium non fraîchement clivés.

Le fait que sur les cristaux de mica, même fraîchement clivés, gypse, chlorure de sodium et sel Seignette non clivés fraîchement, on n'observe pas de pellicules orientées, prouve que dans le procès d'orientation des cristallites d'anthracène, comme dans les pellicules métalliques [5], le rôle prépondérant est joué par l'état de la surface, comprenant le potentiel à l'extérieur du réseau. Dans le cas de polissage du support, on forme sur la surface une couche superficielle amorphe, qui est fonction de la nature du matériel de polissage et de la méthode de polissage [5], alors

que pour les supports clivés depuis longtemps la surface a subi probablement une altération.

3° Dans le cas des dépôts d'anthracène sur le collodion, les électronogrammes obtenues ont indiqué un état amorphe de la pellicule. Cela peut être dû aussi au coefficient de rétention du collodion, qui a une valeur plus grande que les autres supports et la pellicule est plus épaisse. Dans ce cas, on manifeste un procès de diffusion incohérente.

4° Si l'on examine une preuve au microscope électronique on observe une structure lamellaire des pellicules d'anthracène aux zones cristallines différemment orientées, séparées par des bords clairs.

En conclusion, on peut dire que les couches minces d'anthracène obtenues par évaporation dans le vide, sur différents supports, cristallisent dans le système monoclinique prismatique, les valeurs des paramètres concordent avec celles citées dans la littérature, obtenues par la diffraction des rayons X par J. M. Roberson (6) ($a = 8{,}561 \pm 0{,}010$ Å, $b = 6{,}036 \pm 0{,}010$, $c = 11{,}163 \pm 0{,}010$, $\beta = 124^\circ 42'$). Les pellicules minces d'anthracène déposées en vide sur différents supports présentent des structures très variées, depuis l'état amorphe jusqu'à l'état parfait cristallin ou bien à l'état fortement orienté. Les supports monocristallins de chlorure de sodium, sel Seignette et gypse, fraîchement clivés, exercent une influence différente sur l'orientation des cristallites, dans la couche déposée; le mica, n'a aucune influence. Dans ce cas, la plus grande influence est manifestée par le gypse, sur lequel on obtient des pellicules d'un degré avancé d'orientation.

(*) Séance du 11 septembre 1961.

(1) D. C. Northrop et O. Simpson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 234, 1956, p. 124.
(2) D. C. Northrop et O. Simpson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 244, n° 1258, 1958, p. 377.
(3) C. Gheorghiţă-Oancea et Gh. Teodorescu, *Com. Acad. R.P.R.*, 11, n° 5, 1959, p. 429.
(4) C. Gheorghiţa-Oancea et Gh. Teodorescu, *Bul. Inst. Polit. Buc.*, 22, n° 3, 1960, p. 13.
(5) Z. G. Pinsker, *Difracţia electronov*, chap. IX et XI, Moskva-Leningrad, 1949.
(6) J. M. Roberson et coll., *Acta Crystallografica*, 3, 1950, p. 251.

(*Laboratoire de Physique, Institut Polytechnique, Bucarest.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Recristallisation du cuivre de haute pureté et du cuivre de « zone fondue ».* Note (*) de M. **Jacques Le Héricy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les études effectuées au Laboratoire de Vitry sur les métaux de très haute pureté, préparés par la méthode de la « zone fondue », ont montré l'importance considérable de quelques traces d'impuretés sur le phénomène de la recristallisation (1). En particulier, dans le cas de l'aluminium de « zone fondue », on a pu étudier l'influence d'impuretés déterminées en fonction de leur concentration. Il s'avère par exemple qu'à partir d'une teneur en cuivre de 30.10^{-6}, l'évolution du phénomène est totalement modifiée (2).

Nous avons cherché si le cuivre ne présenterait pas un comportement analogue à celui de l'aluminium. Diverses études ont montré déjà que l'énergie d'activation de la recristallisation du cuivre pouvait varier de 20 à 30 kcal/at-g suivant la pureté du métal étudié [(3) à (6)]. Nous avons d'abord envisagé le cas du métal le plus pur en purifiant du cuivre 99,999 % par la méthode de la zone fondue flottante (7). Le lingot ainsi préparé a subi 10 passages de la zone fondue à la vitesse de 32 mm/h, sous faible courant d'un mélange argon-hydrogène purifié (20 % H_2 environ). La purification a été déterminée d'après les valeurs de la résistance électrique à 20,4°K, rapportée à celle de 293°K ($\rho_H = R_{20,4^\circ K}/R_{293^\circ K}$), de fils de 1 mm de diamètre, obtenus par tréfilage de différentes prises sur le lingot, puis recristallisés par recuit sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure à 500°C pendant 15 h. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

	Métal d'origine 99,999 %.	Métal fondu 20 mn sous (A + H_2).	Tête du lingot de zone fondue.	Queue du lingot de zone fondue.
$\rho_H = \dfrac{R_{20,4^\circ K}}{R_{293^\circ K}}$	88.10^{-5}	90.10^{-5}	70.10^{-5}	130.10^{-5}

Deux prises parallélépipédiques, l'une provenant du métal d'origine, l'autre du lingot de zone fondue (H = 75,10) ont été recuites à 850°C sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure pendant 15 h. Elles ont été ensuite écrouies par laminage unidirectionnel de 96 % (8), avec refroidissement à 0°C entre les passes. La recristallisation des échantillons est provoquée par des recuits à 100, 87 et 56°C pendant des temps croissants. Le métal de zone fondue a été étudié en outre à 78 et 46°C. Après polissage électrochimique, les éprouvettes sont attaquées au sulfhydrate d'ammonium. L'observation au microscope métallographique, en lumière naturelle ou polarisée, de la pellicule épitaxique de sulfure de cuivre sur les nouveaux

cristaux permet de suivre l'évolution de la recristallisation (9), (10). Nous avons déterminé, suivant une méthode déjà appliquée à l'étude de la recristallisation de l'aluminium (11), la vitesse de germination et la vitesse de croissance des plus gros grains, relatives à chaque température de recuit. Les résultats de ces mesures sont portés sur la figure 1, suivant une échelle logarithmique (log 10), en fonction de l'inverse de la température absolue du recuit. On peut voir que le métal de zone fondue présente une vitesse de germination 1,5 fois plus élevée et une vitesse de croissance 1,7 fois plus grande que celles relatives au métal d'origine. Les énergies d'activation de la germination et de la croissance qu'on peut en déduire sont très voisines pour les deux qualités de cuivre (tableau II).

TABLEAU II.

Énergie d'activation	De la germination.	De la croissance.
99,999 %	22 800 ± 500 cal/at-g	19 800 ± 400 cal/at-g
Cuivre de zone fondue	23 000 ± 700 »	19 700 + 500 »

Si le grain de pureté obtenu a amélioré de façon sensible la recristallisation, il n'a pas entraîné la disparition de texture de recristallisation, et l'on peut retrouver, par exemple sur des échantillons de cuivre de zone fondue des plages assez grandes de cristaux ayant la texture cubique.

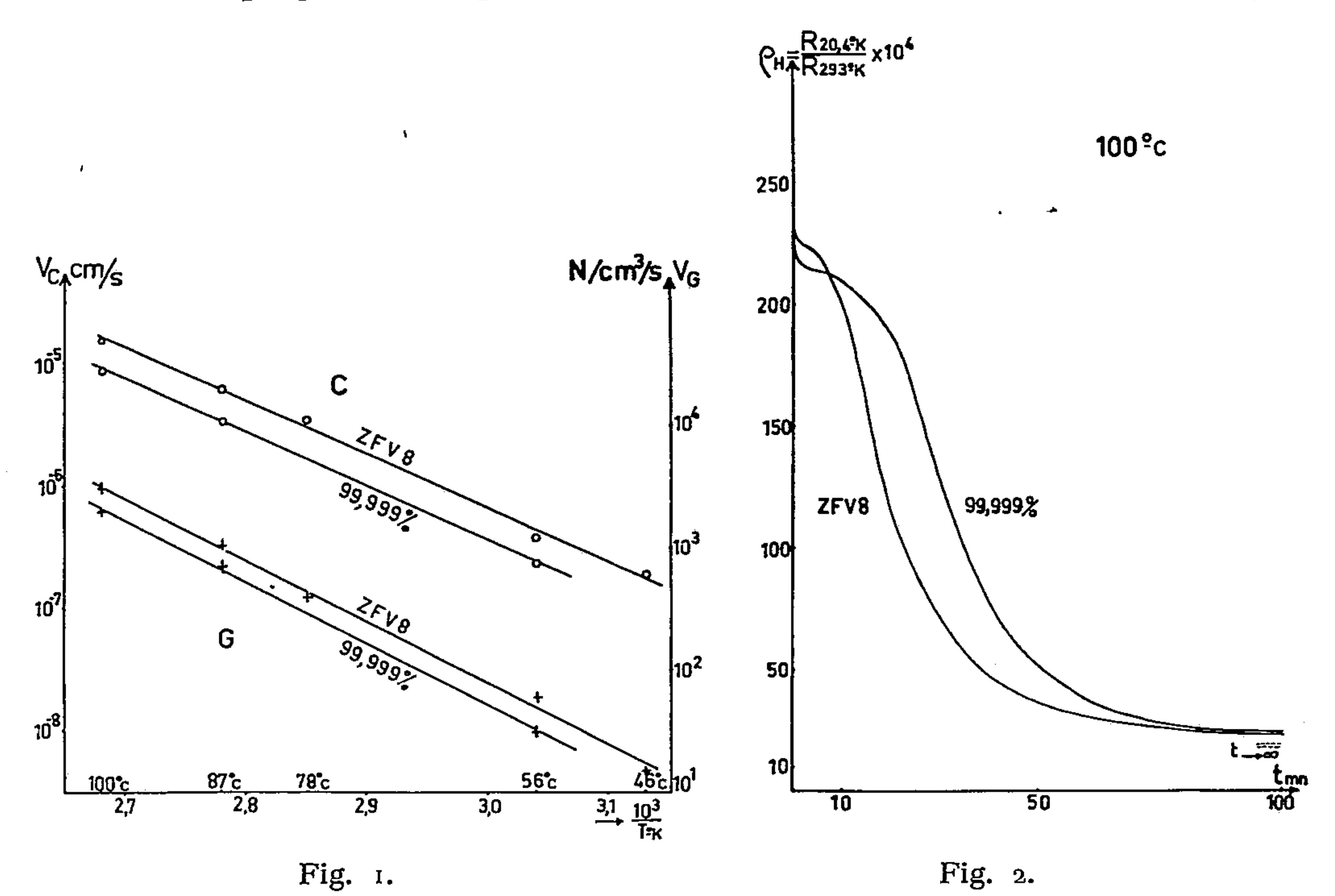


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variations de la vitesse de germination V_G et de la vitesse de croissance V_C en fonction de l'inverse de la température absolue des divers recuits, pour le cuivre 99,999 % et le cuivre de zone fondue (ZF-V 8).

Fig. 2. — Variation de la résistance électrique relative du cuivre 99,999 % et du cuivre de zone fondue (ZF-V 8), écrouis de 96 %, en fonction du temps de recuit à 100°C.

Nous avons suivi par ailleurs, au cours de recuits isothermes, l'évolution de la résistivité électrique à 20,4°K ([12]). En fait, après chaque recuit de la bande laminée, on mesure sa résistance électrique à 20,4 et à 293°K, ce qui permet de déterminer un rapport $\rho_H = R_{20,4^\circ K}/R_{293^\circ K}$, indépendant de la forme de l'échantillon, et où $R_{293^\circ K}$ est sensiblement indépendant de l'état structural du métal. Ce rapport diminue d'un facteur 13 environ lorsque le métal passe de l'état écroui à l'état complètement recristallisé. La figure 2 montre la variation de ρ_H en fonction du temps de recuit à 100°C de deux bandes laminées de cuivre 99,999 % et de cuivre de zone fondue. Après une faible restauration (inférieure à 10 % de l'évolution totale de ρ_H, la recristallisation est décelable par diffraction des rayons X et par micrographie. On notera qu'elle débute plus tôt et s'effectue plus rapidement dans le métal de zone fondue que dans le métal d'origine. Des mesures identiques, correspondant aux recuits de 87 et 56°C, nous ont permis de déterminer l'énergie d'activation en fonction du degré d'évolution de la résistivité électrique. Elle est sensiblement constante pendant toute la durée de la recristallisation et voisine de 19 400 cal/at-g pour le cuivre 99,999 % et 19 000 cal/at-g pour le cuivre de zone fondue. Comme dans le cas de l'aluminium de zone fondue, ces valeurs sont proches de celles relatives à la croissance des grains ([2]).

(*) Séance du 9 octobre 1961.

([1]) *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté* (*Colloque international du Centre National de la Recherche Scientifique*, Paris, 12-14 octobre 1959, publié en 1960).

([2]) O. Dimitrov, *Thèse*, Paris, 1960.

([3]) J. S. Smart, A. A. Smith et A. J. Phillips, *Trans. A. I. M. E.*, 143, 1941, p. 272.

([4]) B. F. Decker et D. Harker, *J. Metals*, 2, 1950, p. 887.

([5]) V. A. Phillips et A. A. Phillips, *J. Inst. Met.*, 81, 1952-1953, p. 185.

([6]) W. Dahl et J. Geiszler, *Z. Metallk.*, 51, 1960, p. 421-432.

([7]) J. Le Hericy, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1509 et *Colloque International sur les Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute Pureté*, Paris, 12-14 octobre 1959.

([8]) (Épaisseur initiale — Épaisseur finale)/Épaisseur initiale = 96 %.

([9]) P. A. Jacquet, *Rev. Met.*, 42, 1944-1945, p. 133-148.

([10]) P. Lacombe et M. Mouflard, *Métaux, Corrosion*, 28, 1953, p. 471-488.

([11]) O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 265.

([12]) O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2355.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la mise en évidence de la ségrégation dendritique des aciers inoxydables austénitiques. Étude microanalytique de la ferrite en fonction de sa localisation.* Note (*) de M. **René Castro**, présentée par M. René Perrin.

On sait que la mise en évidence de l'hétérogénéité chimique des aciers inoxydables, et en particulier des aciers à une seule phase austénitique se heurte au fait que les réactifs acides et peu oxydants, avec ou sans composants cuivriques, révèlent essentiellement l'hétérogénéité cristalline ou structurale (joints des grains, phases précipitées, etc.).

Nous avons trouvé que l'attaque par HNO_3 65 % bouillant d'échantillons polis fait exception à cette règle. Comme le montre la figure 1, correspondant à la coupe en travers d'un barreau forgé d'acier 18/8 Ti, l'aspect obtenu par ce type d'attaque est analogue à celui révélé par les réactifs cuivriques sur les aciers peu alliés, et présente des colorations dégradées variant du jaune clair au brun violacé; ce sont des colorations de transpassivité [1].

En effet, dans les courbes de polarisation anodiques de cette catégorie d'aciers et dans l'échelle des potentiels croissants, au domaine de passivité fait suite un domaine de transpassivité. Dans ce domaine, le courant anodique de corrosion n'est plus très faible et correspond à une corrosion uniforme par oxydation, avec formation de colorations de Newton. Le potentiel des inoxydables austenitiques dans HNO_3 65 % bouillant correspond justement à cette région.

Le seuil de potentiel marquant la transition des états passif et transpassif, et la pente de la courbe $E = f(i_{\text{anol}})$ dans la région transpassive variant avec la composition du métal [2], ceci donne lieu aux différences de coloration observées, les régions les plus alliées ou impures étant en retard de coloration par rapport aux axes dendritiques.

On peut ainsi localiser dans la structure de solidification certains éléments structuraux tels que la ferrite δ, comme le montre la figure 2. La localisation de cette ferrite, plus colorable que l'austénite voisine, paraît pouvoir se faire, d'une façon inattendue, aussi bien dans les axes que dans les intervalles des dendrites.

L'exploration à la microsonde de Castaing de l'austénite et de la ferrite dans ces deux régions (moyenne d'un grand nombre de mesures dans chaque cas), a donné :

	Fe %.	Ni %.	Cr %.	Mn %.	Ti %.	Si %.
Analyse globale (*) de l'acier (voie chimique)..........	n. d.	11,8	18,6	1,72	0,49	0,42
Austénite des axes..........	68,6	11,4	18,0	1,6	0,2	0,2
Ferrite des axes............	66,5	5,5	26,0	1,4	0,15	0,45
Austénite des intervalles.....	64,9	12,8	19,4	2,1	0,3	0,2
Ferrite des intervalles.......	63,2	6,2	28,1	1,7	0,2	0,6

(*) C = 0,125.

Ces observations appellent les remarques suivantes :

1. A l'intérieur d'une même phase, austénite ou ferrite, les taux de ségrégation des différents éléments, traduisant l'hétérogénéité dendritique de solidification, sont relativement faibles, eu égard à ceux déterminés

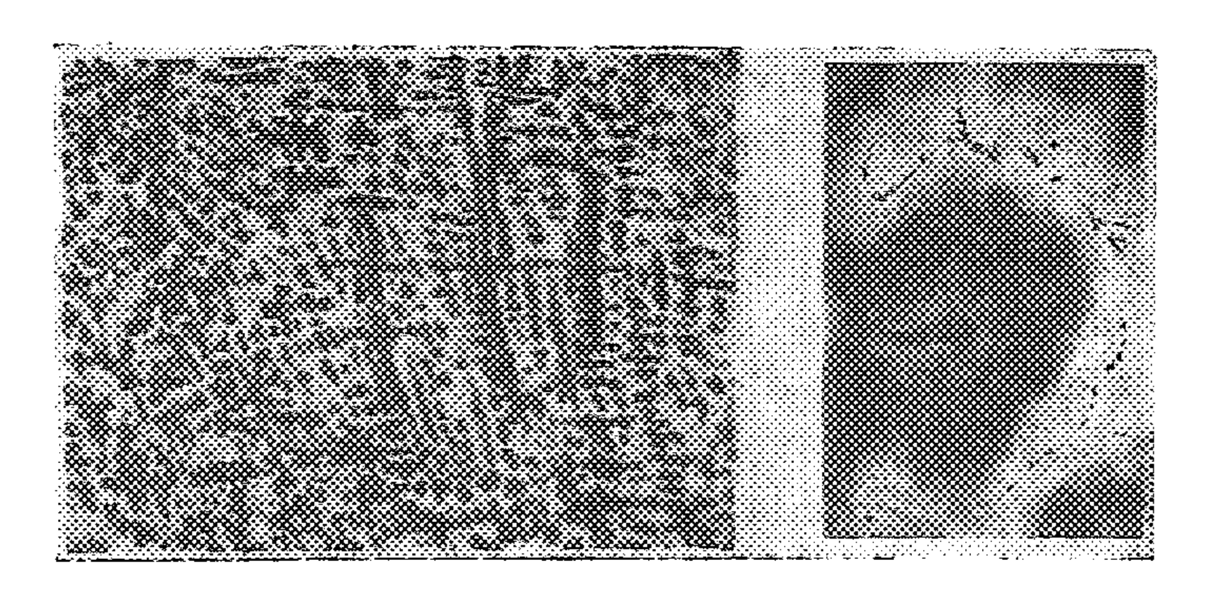


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Attaque par HNO_3 65 % bouillant pendant 24 h d'un échantillon micrographique d'acier 18/8-Ti (G × 25).

Fig. 2. — Comme la figure 1. Double localisation d'îlots de ferrite (G × 25).

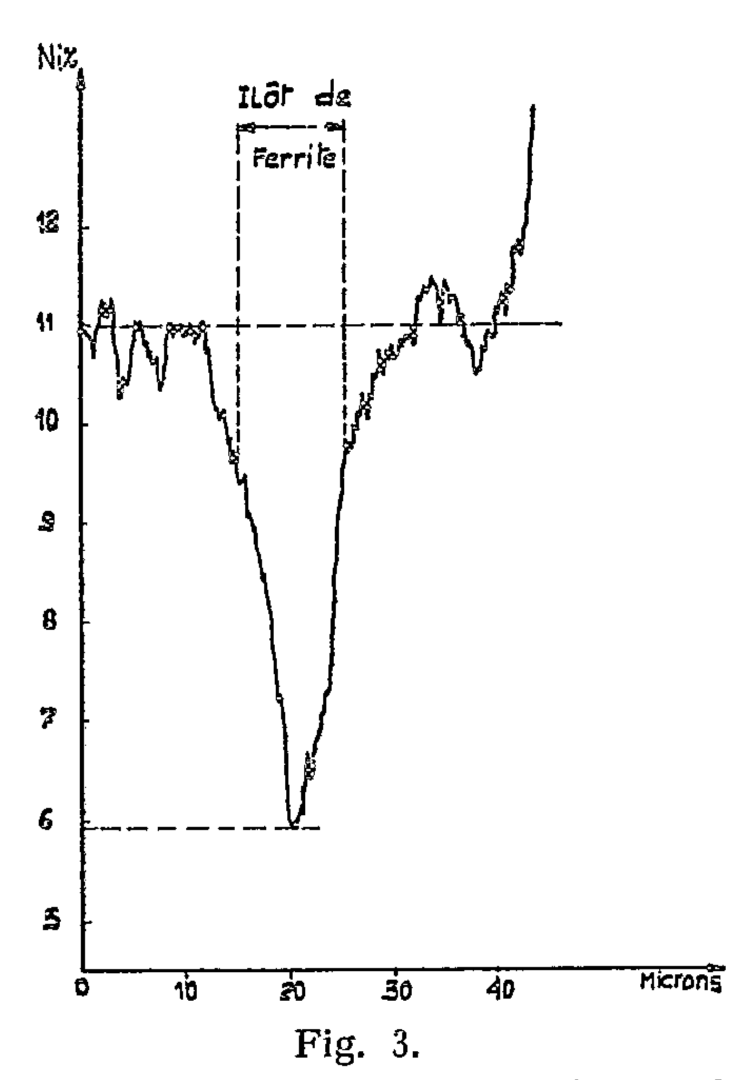


Fig. 3.

Fig. 3. — Enregistrement de la traversée par la microsonde d'un îlot de ferrite situé dans un axe dendritique, analogue à celui visible sur la figure 2.

par exemple sur des aciers de construction alliés (3). Malgré cela, la variation de colorabilité observée entre axes et intervalles dendritiques est grande, ce qui souligne la grande sensibilité de ce mode d'attaque.

2. Les concentrations en éléments d'alliage dans les îlots de ferrite δ résiduelle restent assez différentes de celles de l'austénite, ce qui est conforme à ce qu'indiquent les diagrammes d'état à l'équilibre.

3. La répartition des éléments entre l'austénite et la ferrite résiduelle suit leur caractère dit « gammagène » ou « alphagène ». La ferrite est enrichie en chrome et silicium et appauvrie en nickel et manganèse par comparaison avec l'austénite. La répartition du titane paraît peu hétérogène, mais correspond à des teneurs inférieures à celles de la matrice, en raison d'une fixation partielle de titane dans les carbures. En outre, on est ici aux limites inférieures de la sensibilité de la microsonde.

La figure 3 montre à titre d'exemple un enregistrement de la variation de la teneur en nickel à la traversée d'une plage de ferrite δ située dans un axe dendritique. La chute de la teneur en nickel est déjà perceptible dans l'austénite au voisinage des limites de la plage de ferrite.

L'emploi d'une attaque révélant la structure dendritique de solidification des aciers austénitiques a donc permis de montrer que, dans un acier de composition convenablement choisie, la ferrite δ résiduelle était susceptible de subsister, après retour à la température ambiante, à la fois dans les régions de première et dans les régions de dernière solidification.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) J.-M. Defranoux, *Rev. Métall.*, Mém. 49, 1952, p. 664; V. P. Batrakov et G. V. Akimov, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 89, 1953, p. 321.

(2) R. Olivier, *Thèse*, Leyde, 1955; C. Edeleanu, *J. Ir. and St. Inst.*, 188, 1958, p. 122; C. Carius, *Arch. Eisenhüttenwes*, 29, 1958, p. 449; V. Čihal, M. Pražák et M. Holinka, *Hutnické Listy*, 13, 1958, p. 496; cf. *J. Ir. and St. Inst.*, 193, 1959, p. 360.

(3) J. Philibert et C. de Beaulieu, *Rev. Mét.*, 56, 1959, p. 171; J. Philibert et H. Bizouard, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 56, 1959, p. 187.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la polymérisation de quelques esters phosphoriques cycliques.* Note (*) de MM. **Aurelio Munoz** et **Jean-Pierre Vives**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation des éthylphosphates d'éthylène et de propylène, en présence de sodium, peut être réalisée. L'analyse des polymères montre qu'une quantité importante de sodium participe à la réaction et diverses possibilités structurales peuvent être envisagées.

Il existe de nombreux exemples de formation de composés macromoléculaires à partir d'esters cycliques ([1]).

Gribova ([2]) a polymérisé des phosphonates tels que $CH_3{-}P\langle^{O-CH_2}_{O-CH_2}$ (cycle) en présence, soit de sodium, soit d'eau.

Nous nous sommes proposés, dans ce travail, d'essayer une expérience analogue sur les phosphates cycliques

$$C_2H_5OP(\rightarrow O)\langle^{OCH_2}_{OCH_2} \quad (I) \qquad \text{et} \qquad C_2H_5OP(\rightarrow O)\langle^{O-CH_2}_{O\ \ CH_2}\rangle CH_2 \quad (II)$$

dont la préparation est décrite dans une Note précédente ([3]).

Polymérisation de l'éthylphosphate d'éthylène (I). — 4 g de (I) et 0,1 g de sodium sont chauffés à reflux dans un ballon muni d'une garde. Le bain chauffant est maintenu à 130° pendant 5 jours. Le liquide se transforme en une masse visqueuse jaunâtre et transparente. Une partie du sodium ne se dissout pas et peut être séparée facilement.

Après plusieurs purifications par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther, alternées, nous obtenons une résine très visqueuse contenant (%) : P 20,12; C 29,98; H 5,97; Na 1,23.

Des mesures d'acidité faites au pHmètre indiquent deux acidités : l'une de 0,04 équiv-g et l'autre très difficile à séparer de la première de 0,006. Soit une acidité totale de 0,046, ce qui correspond à un groupe hydroxyle pour 15 phosphores. L'analyse chromatographique bidimensionnelle sur papier (premier solvant : alcool ammoniacal; second solvant : butanol acétique) donne une seule tache, révélable, soit au réactif à l'aniline des acides, soit au réactif des esters phosphoriques de Hanes et Isherwood. Les hydroxyles acides semblent donc appartenir à l'espèce chimique responsable de la tache phosphorée. Le polymère peut être débarrassé de l'ion sodium par passage en solution aqueuse, sur une colonne d'Amberlite IR 120. L'acidité croît d'une quantité correspondant au taux de sodium.

Nous pouvons donner le motif topochimique moyen

$$\left[\begin{array}{c} -O-\underset{\swarrow\ \searrow}{P}-OCH_2CH_2- \\ O\quad OR \end{array} \right]^n$$

où R est tantôt H (1 OH pour 15 P) tantôt Na (1 Na pour 12 P) tantôt C_2H_5.

Les pourcentages des différents éléments calculés pour ce motif sont (%) : P 20,72; C 29,68; H 5,51; Na 1,29.

Si nous admettons que chaque chaîne renferme un seul atome de sodium, celui qui a amorcé sa formation, nous pouvons estimer le poids moléculaire minimal à 1 800.

Polymérisation de l'éthylphosphate de propylène (II). — Nous partons de 8 g de (II) et de 0,24 g de sodium et maintenons le bain chauffant à 140° pendant 12 h. Le liquide se gélifie en une masse limpide légèrement teintée de jaune. Le sodium se dissout complètement (en début de réaction, nous avons constaté un dégagement gazeux).

Nous opérons une extraction à l'acétone et séparons deux fractions : l'une insoluble, l'autre soluble. La première, séchée sous vide, se solidifie sous forme d'une masse amorphe et transparente contenant (%) : P 18,58; C 27,5; H 5,25; Na 9,46.

La solution aqueuse ne manifeste aucune acidité. L'analyse chromatographique indique la présence de deux produits phosphorés d'un R_f presque identique, qui exclut la présence d'un ester phosphorique monomère.

Le motif le plus court possible compatible avec les résultats analytiques est

$$NaO-\underset{\swarrow\ \searrow}{P}(O)(OC_2H_5)-OCH_2CH_2CH_2O-\underset{\swarrow\ \searrow}{P}(O)(ONa)-OCH_2CH_2CH_2-\overset{O\uparrow}{P}O\lt\begin{array}{c}OCH_2\\OCH_2\end{array}\gt CH_2$$

Les pourcentages calculés sur ce motif sont (%) : P 19,15; C 27,16; H 4,73; Na 9,4, ce qui n'exclut pas la possibilité d'existence, en plus, d'une chaîne plus longue telle que

$$\left[\begin{array}{c} -O-\underset{\swarrow\ \searrow}{P}-OCH_2CH_2CH_2- \\ O\quad OR \end{array} \right]^n$$

où R est tantôt Na (2 Na pour 3 P) tantôt C_2H_5.

La fraction soluble dans l'acétone après plusieurs purifications par dissolution dans l'alcool suivie d'une précipitation par l'éther contient (%) : P 17,94; C 30,15; H 6,01; Na 6,19.

Des mesures d'acidité faites au pHmètre indiquent deux acidités de 0,035 équiv-g et de 0,01, ce qui correspond à une acidité totale de 1 oxhydrile pour 13 phosphores. L'analyse chromatographique révèle une tache n'ayant pas migré et renfermant du phosphore, et une tache

de R_f nettement différent, à peine perceptible. Nous pensons qu'elle est attribuable à une impureté.

La formule la plus simple compatible avec les résultats de l'analyse est

$$NaO-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}}-OCH_2CH_2CH_2\left[-O-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}}-OCH_2CH_2CH_2-\right]-O-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}}-ONa$$

Les pourcentages calculés sont (%) : P 18,44; C 30,53; H 5,69; Na 6,88.

L'existence de chaînes plus longues de motif moyen n'est pas exclue

$$\left[-O-\underset{O\quad OR}{\overset{}{P}}-OCH_2CH_2CH_2-\right]^n$$

où R est tantôt Na (6 Na pour 13 P), tantôt H (1 OH pour 13 P).

Les polymères obtenus sont plus riches en sodium que ceux provenant de la polymérisation de l'éthylphosphate d'éthylène.

Nous avons remarqué que, chauffés en présence d'eau, en tube scellé, pendant un temps égal aux durées des réactions avec le sodium les phosphates cycliques ne paraissent pas se polymériser ([4]).

(*) Séance du 9 octobre 1961.

([1]) P. A. SMALL, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1717; F. S. DAMTON et R. J. IVIN, *Quart. Rev.*, 12, 1958, p. 82; W. E. HANFORD et R. M. JOYCE, *J. Pol. Sc.*, 3, 1948, p. 67; H. K. HALL et A. K. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6409.

([2]) GRIBOVA, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 631, 1957, p. 7.

([3]) Mlle M. T. BOISDON, A. MUNOZ et J.-P. VIVES, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1570.

([4]) A. K. PETROV, E. E. NIFAUT'EV et L. V. FEDORCHUK, *Vysokomolek Soedin S.S.S.R.*, 2, 1960, p. 417-420.

(*Laboratoire de Chimie-Agrégation, Faculté des Sciences de Toulouse et Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Microdosage du sélénium par polarographie du phénylpiazsélénole.* Note de M. **Claude Le Peintre**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'orthophénylènediamine est utilisée à la place de la 3.3'-diaminobenzidine comme réactif du sélénium IV pour les raisons suivantes : *a.* grande solubilité de son sulfate; *b.* plus grande solubilité du dérivé sélénié. Les cations gênants tels que Fe III et Cu II sont séparés quantitativement sur résine. La polarographie plus spécifique que la spectrophotométrie d'absorption permet de doser jusqu'à 5 μg de sélénium IV dans la prise.

Dans une Note précédente (1), j'ai montré que le composé formé par réaction d'une orthodiamine sur le sélénium IV était polarographiable. La 3.3'-diaminobenzidine avait alors été spécialement étudiée. J'ai été amené après H. Ariyoshi, M. Kiniwa, K. Toei (2) et L. J. Throop (3) à utiliser l'orthophénylènediamine. La 3.3'-diaminobenzidine a en effet un sulfate très peu soluble ce qui rend le dosage du sélénium en présence d'ions SO_4^{--} assez délicat [*voir* à ce sujet T. Danzuka et K. Ueno (4)]. L'orthophénylènediamine ne présentant pas cet inconvénient lui est préférable, elle donne, d'autre part, un dérivé sélénié beaucoup plus soluble en milieu aqueux. Le réactif utilisé est l'orthophénylènediamine base du commerce préalablement purifiée par recristallisation à froid d'une solution concentrée de base préparée à chaud. J'ai également employé le sulfate, d'utilisation plus facile, qu'on prépare aisément par précipitation dans l'alcool éthylique. Pour éviter l'oxydation le réactif sera conservé à l'abri de l'humidité et au moment de l'utilisation dissous directement dans la solution à analyser. Le dérivé sélénié est préparé par réaction d'une solution d'orthophénylènediamine base sur une solution d'acide sélénieux. On obtient un précipité blanc dont la formule, suivant V. Luzzati (5), correspond au schéma

et que je nommerai phénylpiazsélénole par analogie avec le diphényldipiazsélénole. Il est alors aisé de préparer des solutions ayant un titre connu en phénylpiazsélénole.

Polarographie du phénylpiazsélénole. — L'étude polarographique a été faite jusqu'à une concentration de 80 mg/l de phénylpiazsélénole exprimée en sélénium.

a. En milieu acide perchlorique-perchlorate d'ammonium N/10 à pH 2,5, on obtient deux vagues polarographiques dont les hauteurs sont proportionnelles à la concentration en phénylpiazsélénole de 0,5 à 20 mg/l et dont les potentiels de demi-vagues sont respectivement — 0,17 et — 0,64 V

mesurés par rapport à l'électrode à calomel saturé à 20°C. Au-delà il n'y a plus proportionnalité et vers une concentration de 25 mg/l apparaît une vague intermédiaire se situant vers — 0,50 V. La première vague présente un maximum, j'ai utilisé comme suppresseur la méthylcellulose 25 (méthocel 25 Dow Chemical Company) à une concentration de 10^{-4} suffisante dans tout le domaine étudié. La méthylcellulose permet, en outre, d'observer de façon convenable l'apparition de la vague intermédiaire.

b. En milieu ammoniaque-perchlorate d'ammonium N/10 à pH 9,0, on obtient deux vagues dont les hauteurs sont proportionnelles à la concentration de 0,5 à 20 mg/l et dont les potentiels de demi-vagues sont respectivement — 0,68 et — 0,87 V mesurés comme précédemment. Au-delà on est toujours en présence de deux vagues dont la somme des hauteurs reste seule proportionnelle. Je n'ai pas observé de maximum sur aucune des deux vagues, ce qui, dans la pratique des dosages, rend le milieu ammoniacal préférable.

PRATIQUE DU MICRODOSAGE DU SÉLÉNIUM IV. — *Temps de réaction*. — La réaction de l'orthophénylènediamine sur le sélénium IV très spécifique et sensible permet de faire le dosage de traces de sélénium avec précision à condition que le temps de réaction soit suffisant. La vitesse de réaction dépend en particulier du pH et de la concentration initiale en sélénium IV. Pour une concentration de 400 mg/l en orthophénylènediamine et de 2,0 mg/l en sélénium en milieu acide perchlorique-perchlorate d'ammonium N/10 à 20°C la réaction a un rendement de 99 % pour un temps de réaction de 8 h à pH 0; 50 mn à pH 1; 25 mn à pH 2,0; 30 mn à pH 2,5; 220 mn à pH 3,0; 14 h à pH 4,0. Le pH devra donc être compris entre 2,0 et 2,5. Dans un milieu identique à pH 2,0 j'ai fait varier la concentration initiale en sélénium, les durées de réaction définies comme précédemment sont de 4 h pour 100 μg/l et de 16 h pour 5 μg/l.

Interférences. — Pour éviter l'interférence de cations tels que Fe III et Cu II, j'ai préféré à l'utilisation de l'éthylènediamine-tétracétate de sodium préconisée par K. L. Cheng l'échange des cations sur résine cationique acide. J'ai utilisé à cet effet la Doweix 50 de la Dow Chemical Company. La solution à analyser doit être acidifiée à pH 1 par l'acide perchlorique et passée sur résine acide, il est nécessaire alors de vérifier l'absence de cations gênants, la formation d'un complexe sulfoferrique en particulier peut empêcher partiellement l'échange. Pour cette raison il est préférable d'acidifier avec un acide peu complexant tel que l'acide perchlorique. J'ai ainsi dosé 5 μg de sélénium en présence de 50 mg de Fe III.

Dosage polarographique. — Si la solution contient plus de 0,5 mg/l de sélénium, elle peut être polarographiée directement, le dosage se fera par la méthode d'addition d'une solution standard de phénylpiazsélénole préparée à cet effet. Pour une concentration inférieure, la polarographie n'étant plus assez sensible, il est nécessaire de procéder à une extraction sur une prise d'essai contenant de 5 à 50 μg de sélénium. Sans changer le pH

de la solution le phénylpiazsélénole est extrait par le chloroforme. L'extraction est quantitative pourvu que le nombre d'extractions soit suffisant (trois à quatre extractions de 5 à 10 ml de chloroforme pour 500 ml de solution). La distillation à sec du chloroforme ne permet pas de le séparer du phénylpiazsélénole, celui-ci étant entraîné par les vapeurs de chloroforme. Un procédé satisfaisant consiste à distiller le chloroforme en présence d'une solution normale d'acide perchlorique dans la proportion de 1 ml pour 10 ml de chloroforme. En fin de distillation le phénylpiazsélénole est récupéré quantitativement dans quelques millilitres d'eau. Refroidir, passer en milieu ammoniacal, polarographier et doser par la méthode d'addition standard. Par cette méthode j'ai vérifié que la réaction était stœchiométrique même aux faibles concentrations (jusqu'à 5 μg/l) pourvu que les temps de réaction soient respectés.

Lorsque les concentrations en sélénium sont de l'ordre de 100 à 5 μg/l et que les temps de réaction deviennent relativement assez longs, il est nécessaire, afin d'éviter l'oxydation de la phénylènediamine, de passer la solution sur résine pour enlever même les traces de Fe III et de Cu II, de chasser l'oxygène par un barbotage d'azote, d'ajouter le sulfate d'orthophénylènediamine et de laisser réagir sous atmosphère d'azote.

En résumé, l'emploi de l'orthophénylènediamine permet de résoudre certaines difficultés analytiques en particulier le dosage du sélénium dans le soufre, les sulfures (préalablement oxydés par l'acide nitrique fumant), dans l'acide sulfurique, les sulfates. La relative solubilité du phénylpiazsélénole dans l'eau permet de faire les dosages polarographiques par la méthode d'addition standard, ce qui n'était pas possible avec le diphényldipiazsélénole. Enfin la polarographie plus spécifique que la spectrophotométrie d'absorption permet, par cette méthode, de doser jusqu'à 5 μg de sélénium IV dans la prise.

(1) C. Le Peintre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1968.
(2) H. Ariyoshi, M. Kiniwa et K. Toei, *Talanta*, 5, 1960, p. 112-118.
(3) L. J. Throop, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 1807-1809.
(4) T. Danzuka et K. Ueno, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1370-1371.
(5) V. Luzzati, *Acta crystallogr.*, 4, 1951, p. 193-200.
(6) K. L. Cheng, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1738-1742.

(Service du Contrôle des Eaux de la Ville de Paris, 26, boulevard Jourdan, Paris, 14e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réduction de l'acide silicomolybdique.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **René Massart**, transmise par M. Georges Chaudron.

Preuve de l'existence de quatre dérivés réduits de l'acide silicomolybdique, deux appartiennent à la série α, et renferment 2 et 4 atomes Mo sur 12 à l'état pentavalent. Les deux autres se rattachent à l'acide β l'un ($n = 6$) est bien plus stable que l'acide β non réduit l'autre ($n = 3$) se dismute à la longue en donnant le précédent et l'autre non réduit.

On sait que la réduction des hétéropolyanions de Mo^{VI} et W^{VI} conduit à des dérivés réduits colorés en bleu intense, dans lesquels une certaine proportion de l'élément hexavalent est remplacée par la valence 5. Lorsque cette substitution est trop poussée, il y a destruction de l'édifice de l'hétéropolyanion.

Ces composés sont intéressant en analyse [1] pour le dosage de P, Si, Ge et As : après transformation en hétéropolyanion molybdique, ce dernier est réduit en composé bleu qu'on dose colorimétriquement. La nature du réducteur influe beaucoup sur le spectre d'absorption du composé, ce qui laisse penser qu'il y en a plusieurs.

Nous avons étudié l'acide silico-12 molybdique, de préférence à l'acide phospho-12 parce qu'il est plus stable en milieu acide, mais par ailleurs, le problème se complique du fait de l'existence de deux formes isomères : α qui est la forme courante, et β moins stable, qui évolue vers α à la longue, mais qui se forme par acidification instantanée des mélanges silicate-molybdate.

L'étude a été effectuée en milieu HCl M/2; nous désignerons par n le nombre d'atomes Mo (sur les 12) à l'état pentavalent.

1. Nous avons réduit électrolytiquement sur cathode en platine, des solutions d'acide silicomolybdique ordinaire (forme α), de concentration 0,058 m en Mo, avec intensités de 10 à 100 mA. L'avancement de la réduction est suivi par titrage de prises d'essai par $KMnO_4$.

Nous avons montré ainsi la formation des composés $n = 2$ et $n = 4$: ils se traduisent par des points d'équivalence nets sur les courbes donnant le potentiel redox (réversible) ou la densité optique en fonction de n (*fig.* 1, courbes 1 et 1'). Les spectres d'absorption sont donnés sur la figure 2 où k représente le coefficient d'absorption rapporté à la concentration en Mo réduit. Le composé $n = 4$ avait été trouvé par Strickland [2] dans des conditions différentes (réducteur : $SnCl_2$), mais non celui $n = 2$. Son existence est nettement prouvée non seulement par les essais précédents, mais aussi par le fait que l'acétate d'éthyle extrait facilement tout le Mo d'une solution possédant ce degré de réduction, alors qu'il n'extrait pratiquement pas l'acide non réduit, prouve que le dérivé 2 n'est pas un mélange de 4 et d'acide non réduit.

2. Une réduction plus poussée de l'acide α conduit à une destruction, comme le montre l'apparition de Mo^V non extractible à l'alcool isoamylique. Par contre, une certaine quantité de Mo est extractible à cet alcool; elle correspond à un composé $n = 6$, non précipitable à la pyridine, contrairement aux précédents. De plus, par l'oxydation permanganique, il conduit au spectre de l'acide β silicomolybdique, reconnaissable à son absorption dans le visible, plus élevée que celle de l'acide α.

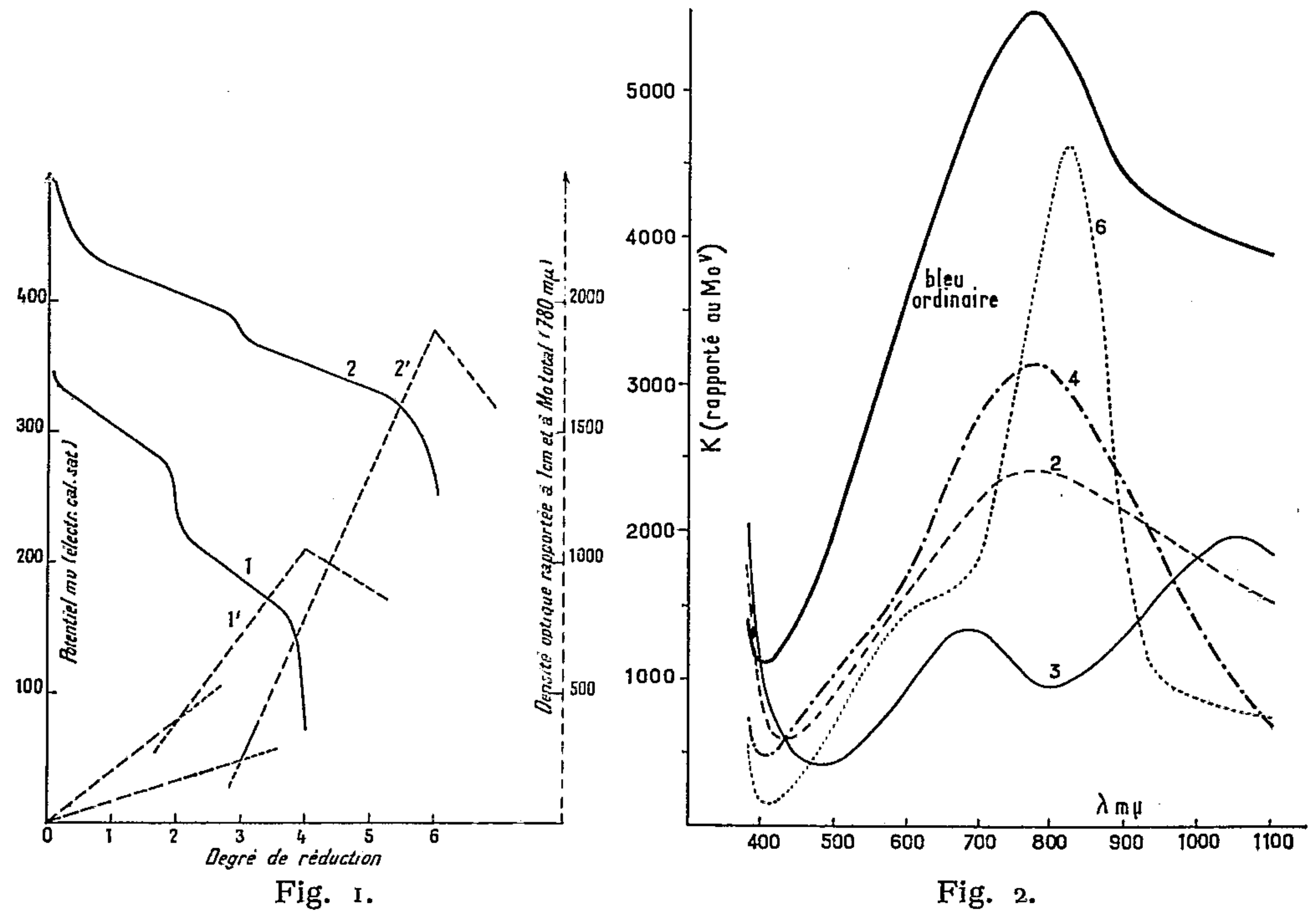


Fig. 1. Fig. 2.

Les numéros des courbes indiquent le nombre de Mo^V sur les 12 Mo.

Nous avons essayé de le préparer plus commodément à partir d'une solution de Mo^V dans HCl M/2 additionnée de Na_2SiO_3 en excès sur la quantité voulue pour former les dérivés silicomolybdiques. Si l'on ajoute peu à peu du Mo^{VI} à cette solution, vers 60° jusqu'au rapport $Mo^{VI}/Mo^V = 1$, le composé cherché est mélangé de bleu de molybdène ordinaire [3] plus ou moins colloïdal, et d'une petite quantité d'acide $n = 4$ (précipité par la pyridine). Il est préférable d'ajouter à la solution, vers 60°, du $KMnO_4$ en s'arrêtant lorsqu'on a oxydé la moitié de Mo^V : il ne se forme ainsi pas de bleu de molybdène, et très peu de dérivé $n = 4$. On extrait ensuite à l'alcool isoamylique; en traitant par l'eau la couche alcoolique, celle-ci n'extrait que du dérivé $n = 6$.

3. La courbe de titrage redox du composé $n = 6$, donne un point d'équivalence peu accentué, mais net à $n = 3$; celle des densités optiques donne de même une cassure (*fig.* 1, courbes 2 et 2'). Ce composé, comme celui à $n = 6$ appartient à la série β; son spectre est bien caractéristique et

différent de celui d'un mélange composé 6 et dérivé β non réduit. Il ne précipite que très difficilement par la pyridine.

Contrairement aux composés précédents, il n'est pas indéfiniment stable : son spectre tend à la longue vers celui du composé $n = 6$.

Le phénomène primaire est une dismutation :

$$2\,(\text{Ions }\beta\ n = 3) \rightleftharpoons 1\,(\text{Ion }n = 6) + 1\,(\text{Ion }\beta\text{ non réduit}).$$

L'acide β disparaît suivant deux réactions parallèles

$$\text{Acide }\beta \begin{cases} \rightarrow SiO_2 + \text{Dérivés de }Mo^{VI} \\ \longrightarrow \text{Acide }\alpha \nearrow \end{cases}$$

et pratiquement, tout l'acide β ou α se trouve décomposé si la concentration en Mo est suffisamment faible. Nous étudions cette transformation Ion $n = 3 \rightarrow$ Ion $n = 6$ de façon plus détaillée.

Tous les équilibres redox

$$\text{Acide }\alpha \rightarrow \text{Ion }n = 2 \rightarrow \text{Ion }n = 4,$$
$$\text{Acide }\beta \rightarrow \text{Ion }n = 3 \rightarrow \text{Ion }n = 6$$

sont rapides et réversibles. On notera (*fig.* 1) la grande différence dans les potentiels redox des dérivés α et β.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) *Voir* l'article d'ensemble de JEAN, *Chim. anal.*, 37, 1955, p. 125.
(2) STRICKLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 862-868.
(3) SOUCHAY et Mme OSTROVETSKY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4168.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B.-IV, Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la substitution dans le noyau du thiachromanne, au moyen de la réaction de Friedel-Crafts.* Note (*) de M. **Paul Cagniant** et Mme **Denise Cagniant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient l'acétylation des méthyl-6 et méthyl-8 thiachromannes, selon Friedel-Crafts. La détermination des structures proposées a été faite au moyen des courbes d'absorption dans l'infrarouge.

Nous avons indiqué récemment ([1]) que la succinoylation du thiachromanne (I) donnait lieu à la production de deux acides cétoniques isomères auxquels nous avons attribué les positions -6 (prépondérante) et 8. Dans le présent travail, nous avons étudié l'acétylation du méthyl-6 thiachromanne (II) et du méthyl-8 thiachromanne (III), suivant Fridel-Crafts. Dans le cas du composé -6 méthylé (II), la réaction d'acétylation donne *le dérivé* -8 *acétylé* (IV), réduit au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon en méthyl-6 éthyl-8 thiachromanne (V). L'acétylation

(I) R = H, R' = H
(II) R = CH_3, R' = H
(III) R = H, R' = CH_3
(IV) R = CH_3, R' = $COCH_3$
(V) R = CH_3, R' = C_2H_5
(VI) R = $COCH_3$, R' = CH_3
(VII) R = C_2H_5, R' = CH_3

du méthyl-8 thiachromanne (III) donne l'acétyl-6 méthyl-8 thiachromanne (VI), réduit en éthyl-6 méthyl-8 thiachromanne (VII). La synthèse du méthyl-8 thiachromanne non encore décrit dans la bibliographie, a été effectuée selon la technique de Krollpfeiffer et Schultze ([2]) : l'*o*-méthyl thiophénol (VIII) a été sodé et condensé avec le β-bromopropionate de sodium en solution aqueuse. L'acide β-(*o*-tolylmercapto)-propionique (IX)

(VIII) R = H
(IX) R = $(CH_2)_2—COOH$
(X)
(XI)

obtenu a été cyclisé avec 90 % de rendement en méthyl-8 thiachromannone-4 (X), dont la réduction donne le méthyl-8 thiachromanne (III). Pour déterminer la structure comparative des composés (V) et (VII) nous avons également préparé le diméthyl-6.8 thiachromanne selon ([3]).

La structure des dérivés de synthèse totale (II), (III) et (XI) est confirmée par leurs courbes d'absorption infrarouges. Dans le tableau ci-après

sont indiquées les bandes, observées entre 900-650 cm^{-1} dans la région caractéristique de la substitution du noyau aromatique, pour les différents composés étudiés.

Produits.	1.2.4.	Substitution du noyau aromatique. 1.2.3.	1.2.3.5.	1.2.4.5.	1.2.3.4.
(II)............	883-808	-	-	-	-
(III)............	-	768-712	-	-	-
(V)....	-	-	863	-	-
(VII)...........	-	-	868	-	-
(XI)............	-	-	858	-	-

La position de substitution, par Friedel-Crafts, dans le méthyl-8 thiachromanne (III) est nettement établie par le spectre infrarouge du dérivé (VII) : les positions -5 et -7 sont exclues du fait de l'absence de toute bande correspondant à une tétrasubstitution -1.2.3.4 (800-820 cm^{-1}). Le dérivé obtenu ne peut donc être que le *méthyl*-8 *éthyl*-6 *thiachromanne*, dont la tétrasubstitution -1.2.3.5 se caractérise par une bande à 868 cm^{-1}.

La position de substitution dans le méthyl-6 thiachromanne (II) pourrait se faire en -7 ou -8 (la position 5 étant exclue puisque le dérivé (V) ne présente pas de bande correspondant à une tétrasubstitution -1.2.3.4). Par analogie avec le composé (VII) nous lui attribuons la structure -6.8 disubstituée. La position de la bande à 863 cm^{-1} correspondant bien au domaine de la tétrasubstitution -1.2.3.5 dans les composés (VII) et (XI). Cette bande étant unique exclut la présence d'isomère -6.7.

Description des corps nouveaux obtenus. — *Méthyl*-6 *thiachromanne* (II) $C_{10}H_{12}S$ déjà décrit ([3]), $É_{13,5}$ 154°, $d_D^{22,5}$ 1,087, n_D^{20} 1,6004. *Acétyl*-8 *méthyl*-6 *thiachromanne* (IV), $C_{12}H_{14}OS$, $É_{17,5}$ 203°, huile cristallisant rapidement, F 33° (éther de pétrole). La présence d'un isomère en faible proportion n'est pas exclue comme nous le montrerons dans un Mémoire plus détaillé. *Semicarbazone* $C_{13}H_{17}ON_3S$, cristaux incolores (alcool), F_{inst} 194°. *Oxime* $C_{12}H_{15}ONS$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F_{inst} 136°. *Dinitro*-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{18}O_4N_4S$, fines paillettes rouge clair (alcool-benzène), F_{inst} 216°. *Éthyl*-8 *méthyl*-6 *thiachromanne* (V) $C_{12}H_{16}S$, $É_{13,5}$ 165°, liquide peu coloré, d_4^{22} 1,086, $n_D^{18,6}$ 1,5915. *Acide* β-(*o-tolylmercapto*)-*propionique* (IX) $C_{10}H_{12}O_2S$, cristaux incolores (benzène) F 94-95°. *Amide* $C_{10}H_{13}ONS$, cristaux incolores F 93,5-94°. *Méthyl*-8 *thiachromannone*-4 (X), $C_{10}H_{10}OS$, $É_{14}$ 171°,5, huile cristallisant rapidement, F 65°,5 (alcool aqueux). *Semicarbazone* $C_{11}H_{13}ON_3S$, cristaux incolores (alcool), F_{inst} 244°. *Oxime* $C_{10}H_{11}ONS$, fines aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 139,5-140°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{16}H_{14}O_4N_4S$, cristaux rouge vermillon (alcool), F_{inst} 245°. *Méthyl*-8 *thiachromanne* (III) $C_{10}H_{12}S$, $É_{14}$ 149°, liquide incolore, $d_4^{21,2}$ 1,097, $n_D^{20,3}$ 1,6033. *Acétyl*-6 *méthyl*-8 *thiachromanne* (VI) $C_{12}H_{14}OS$, $É_{16}$ 198°, cristaux incolores (alcool aqueux), F 68°. *Semicarbazone* $C_{13}H_{17}ON_3S$,

cristaux incolores (alcool) F_{inst} 207°. *Oxime* $C_{12}H_{15}ONS$, fins cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F_{inst} 156°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{18}H_{18}O_4N_4S$, cristaux rouge clair (alcool), F_{inst} 235°. *Éthyl*-6 *méthyl*-8 *thiachromanne* (VII) $C_{12}H_{16}S$, $É_{13}$ 165°,5, $d_4^{24,5}$ 1,054, $n_D^{22,8}$ 1,5843. *Diméthyl*-6.8 *thiachromanne* (XI) $C_{11}H_{14}S$, déjà décrit ([3]), $É_{14}$ 159°, $d_4^{21,3}$ 1,087, n_D^{20} 1,5950, liquide incolore.

Nous poursuivons ces recherches par la détermination des positions de substitution dans le noyau du tétrahydro-1.2.3.4 dibenzothiofène. Les courbes d'absorption infrarouges et les résultats analytiques de la présente Note feront l'objet d'un Mémoire détaillé dans le *Bulletin de la Société Chimique*.

Conclusion. — Les résultats de nos recherches sur la substitution du thiachromanne ayant été mis en doute tout récemment par R. Royer et coll., nos « assertions » ([4]) concernant l'orientation prépondérante du soufre en para dans ce domaine, semblent cependant justifiées par le présent travail.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

([1]) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1560.

([2]) F. Krollpfeiffer et H. Schultze, *Ber.*, 56, 1923, p. 1819.

([3]) F. Krollpfeiffer, H. Schultze, E. Schlumbohm et E. Sommermeyer, *Ber.*, 58, 1925, p. 1654 et 1677.

([4]) R. Royer, P. Demerseman et A. Cheutin, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1536.

(*Laboratoire des Hydrocarbures*, 2, *rue Boussingault, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'addition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle aux anthracènes substitués en méso et en particulier au diphényl-9.10 anthracène.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Alors que l'addition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle s'effectue en méso avec le diméthyl-9.10 et le phényl-9 anthracène, elle a lieu sur les sommets 1 et 4 dans le cas du diphényl-9.10 anthracène. La preuve en est apportée en soumettant le produit d'addition correspondant à une hydrogénation sélective suivie d'une thermolyse qui aboutit par clivage rétrodiénique au diester méthylique de l'acide diphényl-9.10 anthracène dicarboxylique-2.3, V.

L'addition réversible de l'anhydride maléique à l'anthracène et à ses dérivés mésosubstitués s'effectue très généralement sur les sommets 9 et 10. Toutefois, pour le produit d'addition au diphényl-9.10 anthracène [1], des arguments ont été apportés en faveur d'une fixation sur les sommets 1 et 4, qui sont l'analogie du spectre d'absorption avec celui du diphényl-1.4 naphtalène [2] et la possibilité de réaliser, sur les esters correspondants, une réaction propre aux doubles liaisons isolées, l'époxydation par l'acide perphtalique [3].

Avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle, l'addition n'a été étudiée que dans le cas de l'anthracène lui-même [4], pour lequel elle se fait également en 9-10. Nous avons voulu examiner la réaction de ce philodiène avec divers anthracènes mésosubstitués et en particulier avec le diphényl-9.10 anthracène en vue d'apporter une confirmation du comportement exceptionnel de ce dernier.

Les hydrocarbures étaient dissous à chaud dans l'acétylène dicarboxylate de méthyle pur et l'on poursuivait, si nécessaire, le chauffage au voisinage de 190° avant d'isoler le produit d'addition. Les résultats de nos essais sont rassemblés ci-dessous :

Hydrocarbure utilisé.	Produit d'addition.		
	Formule brute.	F_{inst} (bloc Maquenne).	Structure.
Diméthyl-9.10 anthracène......	$C_{22}H_{20}O_4$	188-189° (méthanol)	I
Phényl-9 anthracène...........	$C_{26}H_{20}O_4$	173-174° puis 177-178° (méthanol)	II
Diphényl-9.10 anthracène	$C_{32}H_{24}O_4$	239-240° puis 242° (acétonitrile)	III

La réaction qui apparaissait comme très facile avec le diméthyl-9.10 anthracène l'était beaucoup moins avec les anthracènes phénylés en méso. En effet, alors que dans le premier cas la simple dissolution à chaud dans le diester acétylénique suffisait pour passer au produit d'addition en

rendement élevé (80 %), avec les deux autres hydrocarbures, il fallait maintenir le chauffage une dizaine de minutes pour réaliser l'addition et les produits correspondants n'étaient obtenus qu'avec des rendements sensiblement inférieurs (40-50 %) au précédent.

Il est à noter que, contrairement à ce qui se passe avec l'anhydride maléique, la réaction ici ne paraît pas réversible, car les produits d'addition n'étaient pas dissociés par chauffage à température élevée.

Le caractère dihydroanthracénique des spectres ultraviolets des deux premiers produits d'addition indiquait que ceux-ci résultaient, comme on pouvait s'y attendre, d'une fixation du philodiène sur les sommets 9 et 10 du noyau anthracénique alors que pour le produit d'addition au diphényl-9.10 anthracène, on retrouvait l'analogie d'absorption avec le diphényl-1.4 naphtalène, qui suggérait une fixation en 1-4. Nous avons pu, dans ce dernier cas, démontrer qu'il en était bien ainsi, d'une manière très nette, en utilisant, après hydrogénation du produit d'addition, la propriété qu'ont certaines structures tricycliques de subir par chauffage un clivage rétrodiénique ([5]).

I ; R = R' = CH_3
II ; R = H , R' = C_6H_5

III

IV

V ; R = CH_3
VI ; R = H

En accord avec la formule III, qui présente deux liaisons éthyléniques très inégalement encombrées, le produit d'addition fixait rapidement 1 mol de H_2 par hydrogénation catalytique sur Pd, en donnant le composé IV, $C_{32}H_{26}O_4$, en paillettes incolores, F_{inst} 211-212° puis 221-222° (acétate d'éthyle) dont la décomposition thermique vers 260-280° libérait de l'éthylène et conduisait au diester anthracénique V, non encore décrit, $C_{30}H_{22}O_4$, feuillets jaune-pâle, F_{inst} 198-199° (méthanol). En opérant dans le vide d'une chute à mercure, on a recueilli ainsi 0,8 mol d'éthylène pur qui a été identifié par spectrographie infrarouge et chromatographie en phase

gazeuse en le comparant à un échantillon de référence ([6]). La structure anthracénique du diester V se trouvait établie par son spectre ultra-violet; de plus, un bref chauffage au reflux dans KOH méthylique l'hydrolysait en un diacide également nouveau, l'acide diphényl-9.10 anthracène dicarboxylique-2.3 VI, $C_{28}H_{18}O_4$, prismes jaunes fortement fluorescents en bleu vert, F_{inst} 290-291° (acétate d'éthyle-benzène). L'anhydride correspondant, $C_{28}H_{16}O_3$, se formait à partir de VI par sublimation vers 300° dans le vide ou traitement par l'anhydride acétique au reflux; il se présente en bâtonnets jaunes, fluorescents en vert, F_{inst} 382-383° (benzène).

En même temps qu'il nous permettait d'obtenir avec d'excellents rendements des dérivés anthracéniques difficilement accessibles par d'autres voies, le processus précédent fournissait la confirmation recherchée de la réactivité-1.4 du diphényl-9.10 anthracène pour l'addition diénique.

Ce comportement exceptionnel du diphényl-9.10 anthracène s'accorde avec l'hypothèse selon laquelle la diène-synthèse impliquerait à son début, plutôt qu'un découplement du diène en un diradical-1.4, le développement d'une polarité aux centres réactifs qui accompagnerait la formation de l'état de transition ou éventuellement celle du complexe intermédiaire ([7]). On sait en effet que, dans les additions à caractère radicalique : photoxydation, fixation du peroxyde d'azote ([8]), etc., le diphénylanthracène réagit toujours en méso alors que dans une addition comme celle du brôme, de caractère vraisemblablement ionique, il réagit par les sommets latéraux puisqu'il fixe finalement 4 atomes de Br en 1, 2, 3 et 4 ([9]).

D'autre part, étant donné ces résultats, il y aura lieu d'étudier le comportement dans la synthèse diénique des polyacènes arylés dont le diphényl-9.10 anthracène est le prototype.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

([1]) Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 1073.

([2]) Y. Gillet, *ibid*, 17, 1950, p. 1141.

([3]) J. W. Cook et L. Hunter, *J. Chem. Soc. London*, 1953, p. 4109.

([4]) O. Diels et K. Alder, *Lieb. Ann.*, 486, 1931, p. 191.

([5]) J. Mathieu et A. Allais, *Cahiers de Synthèse organique*, V, Masson et Cie, Paris, 1959, p. 273.

([6]) Identification effectuée par M. J. Lebbe du Laboratoire Municipal de Paris.

([7]) *Voir* E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, H. Holt and Co, New York, 1960, p. 536.

([8]) Ch. Dufraisse et J. Perronnet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2687; Kha Vang Thang, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3277.

([9]) E. de Barry-Barnett et M. A. Matthews, *Ber.*, 59, 1926, p. 1429.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie industrielles*, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Les faciès continentaux de l'Helvétien en Touraine.* Note (*) de M. **Claude Klein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le cailloutis de Pierre Bise et les sables de Montreuil et de Monnaie sont attribués à l'Helvétien continental.

1. *Le cailloutis de Pierre Bise.* — *a.* Entre Montreuil et Autrêche, près de Pierre Bise, de grandes carrières sont ouvertes dans l'axe et sur les flancs d'un vallon sec (aux Ballivières et aux Vallées). Les silex exploités portent des marques évidentes d'usure mécanique, mais les galets, de toutes tailles, ont généralement conservé des formes irrégulières. Ils sont emballés dans une gangue argilo-sableuse, rouge brun, peu abondante (moins du 1/5[e] du volume total) et elle-même riche en minuscules éclats de silex aux angles vifs ou à peine usés. A l'Ouest de la route (et surtout aux Vallées) cette gangue devient franchement sableuse, jaunâtre et riche en feldspaths faiblement altérés. A la partie supérieure de la formation apparaissent de gros grains de quartz (faciès « gros sel »). Épars dans la masse du cailloutis et rarissimes dans les carrières des Ballivières, beaucoup plus communs aux Vallées, on observe des galets noirs d'une absolue perfection de forme et dont la taille va de celle du pouce à celle du poing ou de la tête : ces galets ont été empruntés à une formation meuble plus ancienne, la « formation à chailles ». Des blocs de brèche à silex, de grès à cassure lustrée, de poudingue (dans ces derniers, on reconnaît encore les galets de la formation à chailles) ont été roulés et sont incorporés dans la masse du cailloutis dont la puissance atteint de 6 à 8 m dans l'axe du vallon. Aux Vallées, dans une carrière située à l'Est de la route, on saisit le contact du cailloutis avec l'argile à silex subordonnée et l'on peut s'y convaincre du caractère résiduel et autochtone de cette dernière. Le cailloutis apparaît, en outre, en placages plus ou moins continus à la surface des plateaux, de part et d'autre de la Ramberge (le Jeune Jouet, l'Érable), ainsi qu'entre Montreuil et Châteaurenault (région d'Auzouer). Mais dans cette position des remaniements multiples sont probables.

b. Au Nord de Châteaurenault, dans une sablière située à l'Est de Neuville, on retrouve un cailloutis à silex fort comparable à celui de Pierre Bise : les silex sont inclus dans un sable, tantôt fin et siliceux de teinte claire, tantôt grossier et argileux de teinte ocre ou rougeâtre; des lentilles ou des lits de sable sans silex s'individualisent dans la formation. Au Nord de Neuville (route d'Authon) deux autres carrières sont ouvertes dans le cailloutis à silex qui ravine l'argile à silex *in situ* et comble une dépression topographique préexistante.

c. En lisière sud de la forêt d'Amboise, dans les carrières du vallon des Cartes signalées par G. Denizot, on a exploité une formation de trans-

port identique à celle de Pierre Bise et fossilisant, là encore, une ancienne vallée ([1]).

2. *Les relations du cailloutis de Pierre Bise avec les sables de Montreuil et de Monnaie.* — *a.* Au Sud-Sud-Ouest de Montreuil, entre le Petit Coudreau et la Chevallerie, une carrière montre, au-dessus d'un cailloutis à silex de faciès « Pierre Bise », une masse de sables stratifiés, rouges ou ocres, argileux, parfois graveleux, épaisse de 2 à 3 m. La stratification est faiblement entrecroisée, mais très apparente et soulignée par les minces traînées de silex émoussés disposées à divers niveaux.

b. A Monnaie, dans les anciennes carrières de Villeneuve, sous 1 m de limon, on retrouve la même disposition : des sables grossiers et argileux reposent sur un cailloutis à galets de silex. Au Sud-Ouest de Monnaie, par contre, près de la Barre du Fresne, les sables granitiques ravinent directement l'argile à silex. Ailleurs ils ravinent les calcaires lacustres de la Touraine.

On a rangé ces sables tantôt au niveau des Sables de l'Orléanais et de la Sologne, tantôt au niveau des faluns dont ils représenteraient autant de témoins décalcifiés ([2a]). La décalcification des faluns libère en effet, tant en Touraine qu'en Anjou, des sables graveleux rougeâtres. Mais ces formations résiduelles ont souvent été remaniées : au Sud et au Sud-Est de Channay-sur-Lathan il est nécessaire — et d'ailleurs aisé — de distinguer les sables résiduels véritables du produit lavé et souvent éolisé de leur remaniement. D'autre part, il n'est pas possible de considérer les sables régulièrement stratifiés du Petit Coudreau comme un résidu de décalcification : il s'agit d'une véritable formation de transport.

3. *Les relations du cailloutis à silex avec les faluns.* — Au Nord de Semblançay le cailloutis à silex a été exploité dans une minuscule carrière entre le Grand Launay et le Petit Launay, à quelques mètres seulement de l'affleurement des faluns; les relations stratigraphiques entre ces deux formations manquent cependant de netteté. Au Nord-Ouest de Paulmy par contre, dans la carrière de Pauvrelay, on observe au sein de la masse des faluns helvétiens, un niveau riche en galets de silex de toutes tailles. Ces galets, de teinte souvent noir bleuté, ont des formes quelconques, mais sont nettement roulés; des débris de Spongiaires ([2b]), des galets de quartz et des fragments usés de brèche à silex leur sont associés. L'assise caillouteuse, puissante de 1 m à 1,50 m dans la partie sud de la carrière, s'amincit très vite en direction du Nord, mais des traînées de galets dans lesquelles les silex sont altérés en partie, existent à divers niveaux. Les faluns eux-mêmes sont richement chargés en grains de quartz dont la taille va du millimètre au centimètre. Au sommet du front des carrières de petites poches de décalcification sont emplies d'un sable rouge résiduel. Au Nord de Neuilly-le-Brignon et au Nord-Est de Ferrière-Larçon le taux de l'insoluble demeure élevé, mais, dans ces falunières, nous n'avons pas observé le niveau du cailloutis à silex dont les éléments offrent, avec ceux du

cailloutis de Semblançay et du cailloutis de Pierre Bise lui-même, d'étroites similitudes de faciès.

Non que tous les cailloutis à silex puissent être rapportés à un seul et même niveau stratigraphique : entre Cérelles et Mettray, au Gué des Prés (tranchée de la route de Saint-Antoine), un cailloutis de ce type paraît être subordonné aux meulières tongriennes; à l'Héreau (Sud de Cérelles), ce même cailloutis est superficiellement cimenté en un poudingue siliceux de la famille des « perrons » tourangeaux lesquels se rencontrent, à l'état de fragments remaniés, au sein du cailloutis de Pierre Bise. Du moins certaines conclusions peuvent-elles être dégagées.

Conclusions. — *a.* Les gisements faluniens de Pauvrelay et de Semblançay fournissent la preuve qu'un cailloutis à silex, dont les éléments présentent un émoussé comparable à celui des galets du cailloutis de Pierre Bise, s'est mis en place au cours du cycle sédimentaire helvétien.

b. Le cailloutis de Pierre Bise que nous rapportons à ce cycle sédimentaire fossilise souvent, en Touraine orientale, un système de vallons creusés lors d'une reprise d'érosion antérieure.

c. Au Petit Coudreau et à Villeneuve ce cailloutis est subordonné à des sables bien stratifiés qui ne peuvent être considérés comme des résidus de décalcification : les Sables de Montreuil et les Sables de Monnaie témoignent — comme le cailloutis lui-même — d'un vaste remblaiement fluviatile ou fluviomarin à la périphérie du golfe falunien.

d. La richesse des faluns en insolubles donne la mesure du volume ees apports continentaux dans le golfe pendant l'édification de cette plaine de niveau de base.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) G. Denizot, *Les formations continentales de la région orléanaise* (*Thèse*, Paris, 1927, *cf.* p. 127-129 et 439-450).

(2) G. Lecointre : *a. Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 39, n° 197, 1938, p. 78-80; *b. C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1943, p. 81-82.

(*Institut de Géographie, Paris.*)

STRATIGRAPHIE. — *Traits paléogéographiques majeurs de l'Éocène nord-aquitain.* Note (*) de Mlle **Mauricette Veillon** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La paléogéographie du Nummulitique nord-aquitain reflète étroitement les répercussions profondes de l'orogenèse pyrénéenne sur un socle sédimentaire plissé ou compartimenté au cours des tectogenèses antérieures. Le cadre architectural qui confère au bassin girondin, pendant le Paléogène, une forme approximativement triangulaire semble se préciser dès le Crétacé supérieur. Les caractéristiques de la sédimentation font apparaître, à cette époque, deux zones architecturales maîtresses, orientées, l'une (anticlinal de Saintonge) suivant une direction Nord-Ouest - Sud-Est, l'autre, en particulier jalonnée par l'accident de Mano, selon un axe Ouest-Est ([1]). Ainsi limité au Nord-Est et au Sud, le bassin girondin paraît alors largement ouvert à l'Ouest sur l'océan, au Nummulitique.

Durant le Paléocène et l'Yprésien, les limites générales des transgressions sont visiblement déterminées par ces directions. La submersion progressive du pays nord-aquitain s'effectue par phases successives, chacune d'entre elles provoquant l'immersion d'une bande de territoire plus ou moins large, mais toujours allongée parallèlement à l'anticlinal de Jonzac. La répartition des faciès néritiques, de plus en plus profonds en allant du Nord-Est vers le Sud-Ouest, ainsi que l'ordonnancement des zones paléontologiques, témoignent de la présence de gradins tectoniques, de direction armoricaine, alignés parallèlement à l'axe des anticlinaux secondaires de la bordure Nord-Est et provoquant, en direction du Sud-Ouest, un effondrement par paliers réguliers du bassin nord-aquitain. Ce n'est que vers la fin de l'Éocène inférieur, alors que le domaine marin atteint son maximum d'extension géographique, qu'une certaine uniformité de faciès s'établit pour l'ensemble des dépôts girondins, correspondant à un simple relèvement de la partie sud-ouest du bassin, à la suite de mouvements encore faibles, mais annonciateurs de modifications plus importantes.

En effet, après le retrait de la mer yprésienne, la première transgression du Lutétien s'effectue sur un territoire ayant récemment subi ou subissant encore des transformations du tréfonds qui accentuent le mouvement de bascule précédemment amorcé. Des émersions, soulignées par des ceintures de dépôts littoraux, se manifestent et des hauts fonds se constituent dont la répartition générale met nettement en évidence un changement d'orientation des efforts tectoniques. En particulier, les rides anticlinales de Villagrains-Landiras et de Blaye-Listrac, de direction Est-Ouest ou Est-Nord-Est - Ouest-Sud-Ouest, s'individualisent bien à cette époque.

Après un léger temps d'arrêt, la transgression antérieure s'accentue et

une seconde phase marine lutétienne se développe. Les anticlinaux, à l'exception de celui de Villagrains, sont alors recouverts plus ou moins rapidement par la mer qui y dépose des sédiments de faciès très littoraux. Les formations néritiques s'accumulent seulement dans les cuvettes qui séparent les anticlinaux et s'alignent à peu près parallèlement à eux.

La transgression, à la suite d'un nouvel arrêt de caractère assez fugace, reprend son avancée, déterminant ainsi une troisième phase au cours de laquelle de profondes modifications se produisent dans le tracé des lignes de rivages. Celles-ci, dans les golfes individualisés entre les grandes rides, se déplacent alors principalement vers l'Est, soulignant la direction préférentielle, encore Est-Ouest, suivie par l'envahissement océanique. Le domaine marin atteint son extension maximale, pour la période lutétienne, recouvrant de dépôts essentiellement littoraux des territoires précédemment continentaux (Libournais), cependant que dans les zones jusqu'alors immergées, le caractère néritique profond des faciès s'accentue (Bordelais). Les accidents centraux semblent ainsi s'estomper au sein de la sédimentation générale.

Vers la fin du Lutétien, la reprise des poussées orogéniques pyrénéennes provoque un rejeu des directions hercyniennes qui délimitent, soit des compartiments hauts attestés par des faciès régressifs, soit de vastes dépressions où la sédimentation marine se poursuit, seulement affectée par des particularités de dépôt, simples échos des phénomènes localisés dans la zone des couches alternantes. Pendant cette période, des lacunes stratigraphiques apparaissent, principalement aux points de jonction des axes des accidents armoricains et des rides anticlinales Est-Ouest [Listrac, Blaye (2), etc.].

Les reliefs ainsi édifiés conditionnent les modalités de sédimentation qui restent inchangées au cours de la première transgression de l'Éocène supérieur. Présentant un caractère général de mer peu profonde, cette dernière ne les recouvre que très partiellement ou même ne fait souvent que les contourner. Les modifications structurales apparues précédemment persistent donc encore à cette époque et provoquent, à la fin de cette première phase, l'installation de faciès lacustres sur toutes les zones hautes (Entre-deux-Mers, Blayais, etc.).

C'est pendant la seconde phase de l'Éocène supérieur que se manifestent d'importants changements paléogéographiques. De même qu'au début de l'Éocène, les directions hercyniennes semblent, seules, influer sur la répartition des provinces sédimentaires. La nouvelle transgression paraît, en effet, nettement arrêtée par de grands accidents de type faillé, d'orientation Nord-Ouest - Sud-Est [Bordeaux (3), Castelnau-de-Médoc (4), etc.]. A l'Ouest et au Sud-Ouest de ces derniers se dessine une vaste zone affectée de subsidence, dans laquelle la sédimentation présente un caractère marin constant et homogène pendant tout le Nummulitique, contrairement à ce qu'on observe vers l'Est et le Nord-Est sur les zones

hautes, où les successions se révèlent très hétérogènes et affectées de lacunes.

Les transgressions et régressions qui terminent l'Éocène forment ainsi exactement la réplique de celles du début de l'Éocène inférieur. Les mêmes conditions structurales vont se maintenir au commencement de l'Oligocène et c'est seulement avec la transgression stampienne qu'apparaîtront de nouvelles modifications paléogéographiques majeures, par ailleurs très comparables à celles reconnues pendant le Lutétien inférieur.

En conclusion, dans le Nord de l'Aquitaine, la sédimentation nummulitique est directement conditionnée par des phénomènes orogéniques de nature diverse :

— Au cours de la première période (Éocène inférieur *l. s.*), le cadre étant relativement rigide et le substratum stable, les transgressions et régressions sont simplement liées à des mouvements d'ensemble du bassin.

— Lors d'une première phase de déformations importantes (fin Éocène inférieur-début Éocène moyen), les principaux anticlinaux, de direction sensiblement Est-Ouest, se dessinent, provoquant l'existence d'une série de golfes de même orientation.

— Puis, d'autres poussées profondes tectoniques se manifestent (fin Lutétien supérieur), mais s'exercent essentiellement sur les accidents de type hercynien, faisant rejouer les grandes failles armoricaines et amenant la formation de golfes secondaires, de direction varisque.

— Enfin, pendant une nouvelle période de calme relatif (Éocène supérieur), il ne se produit plus que des mouvements de stabilisation, essentiellement axés sur les accidents armoricains et qui préludent au relèvement général du cadre hercynien du bassin, marquant la fin de l'Éocène.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) *The American Association of Petroleum Geologists*, mars 1955, p. 1091-1122.

(2) M. Veillon et M. Vigneaux, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2575.

(3) M. Veillon et M. Vigneaux, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 1, 1961, p. 13.

(4) M. Veillon et M. Vigneaux, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1175.

(*Laboratoire de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

STRATIGRAPHIE. — *Aperçu du Quaternaire de la vallée de l'oued Messaoud (Sahara occidental)*. Note (*) de M. **Jean Chavaillon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La vallée de l'oued Messaoud, qui prolonge celle de l'oued Saoura jusqu'au-delà de Regganne, possède des alluvions et des sédiments lacustres quaternaires qu'on peut rattacher aux différents cycles sédimentaires étudiés dans la vallée de la Saoura. Les alternances de phases arides et humides, de périodes d'érosion et de sédimentation caractérisent le Quaternaire saharien.

L'étude du Quaternaire saharien que nous avons entreprise (1955-1961), dans le cadre du Centre de Recherches sahariennes et après les premiers travaux de H. Alimen, fut principalement circonscrite aux régions du Guir, de la Saoura et des monts d'Ougarta. Parallèlement, nous avons, au cours de trois missions (années 1957-1959-1961), parcouru la région de l'oued Messaoud, prolongeant la Saoura au Sud des monts d'Ougarta jusqu'au Tanezrouft. Toutefois, l'étendue de ce domaine, les difficultés d'accès, les moyens limités dont nous disposions, ont fait que, jusqu'à cette année, nous avons hésité à présenter les premières données stratigraphiques du Quaternaire de la vallée de Messaoud que nous détaillerons prochainement dans une thèse.

Dans cette région, comme au Sahara septentrional, nous avons relevé les témoignages d'un certain nombre de cycles sédimentaires, groupant chacun une période de forte érosion et une longue période de sédimentation. Le terme *aïdien* désigne les sédiments du Villafranchien *s. s.* ([1]) et vient du lieu-dit Hassi Ali bel Hadj el Aïd, à l'Est de Mazzer, oasis de la Saoura. Les autres termes stratigraphiques ont été définis précédemment ([1]), ([2]).

1. Quaternaire ancien-Villafranchien. — *a. Cycle sédimentaire aïdien.* — L'érosion aïdienne entama plus ou moins profondément les hamadas tertiaires et surtout crétacées. Par la suite, la sédimentation aïdienne fut, dans cette région, nettement lacustre, avec niveaux marneux, bancs calcaires et sédiments salés (+ 60, + 80 m au-dessus du talweg actuel de l'oued Messaoud). La région d'Adrar aurait été recouverte de vastes sebkras, liées à un climat assez aride. Une dalle de calcaire brun recouvre encore, par endroits, les sédiments aïdiens.

b. Cycle sédimentaire mazzérien. — L'érosion mazzérienne fut, ici, comme dans les régions du Guir et de la Saoura, considérable. Nous pouvons dire que le premier tracé fluviatile date de cette période, l'encaissement du chenal étant fréquemment d'une quarantaine de mètres. La sédimentation mazzérienne est le plus souvent fluviatile : poudingues et sables en strates d'épaisseur variable. L'on peut observer en bordure de la Hamada Chammar, une stratigraphie très proche de celle des terrasses des vallées

du Guir ou de la Saoura, avec toutefois, une puissance beaucoup plus faible (4 à 5 m au lieu de 15 à 18 m). Nous pouvons suivre ces formations depuis le Foum el Kheneg où nous avons récolté *in situ* quelques *galets aménagés*, jusqu'à El Mançour, petite oasis située à Nord-Ouest d'Adrar. Enfin, au Sud de Reggane, près de l'oasis de Guesbet Arhil, on peut voir les témoins d'anciennes terrasses conglomératiques situées en contre-bas des falaises crétacées.

2. Quaternaire moyen. — *a. Cycle sédimentaire taourirtien.* — L'érosion taourirtienne, comme en amont dans le Nord, fut très accusée (encaissement du chenal d'une vingtaine de mètres). Les dépôts de cette période sont généralement conglomératiques : poudingues (environs d'Hassi Tilemsi); conglomérats mêlés à des formations de sebkras (Sud de la gara Bzibzila); conglomérats alternant avec des strates marnosableuses (région de Zaouia el Kountar).

b. Cycle sédimentaire ougartien. — L'érosion ougartienne, plus faible que celle des périodes précédentes, n'a que peu entamé le soubassement antéquaternaire. Le talweg de l'oued Messaoud devint plus resserré et se divisa fréquemment en un écheveau deltaïque. Les témoins de la sédimentation ougartienne nous semblent assez rares, mais l'érosion et l'ennoyage de ces alluvions sont causes de cette impression. Nous signalerons toutefois des conglomérats de gros blocs émergeant actuellement de l'oued Messaoud (Ouest de la Hamada Chammar), des cailloutis (région du Bouda), des sables et cailloutis (alluvions de l'oued Tilia), ainsi que des sédiments lacustres (sebkras et lacs au Sud d'Adrar).

3. Quaternaire récent. — *a. Cycle sédimentaire saourien.* — Il nous paraît difficile d'apprécier l'importance de l'érosion saourienne dans la vallée de l'oued Messaoud, les sédiments du Quaternaire récent ayant ennoyé les témoins de la sédimentation ougartienne et n'ayant subi ultérieurement qu'une érosion très partielle. Il en résulte qu'actuellement, le chenal de l'oued Messaoud doit être tracé dans les alluvions des terrasses saouriennes et guiriennes. Nous avons pu étudier les sédiments saouriens, près de Hassi Bouda (oued Messaoud) où sables et marnes sableuses brunes peuvent appartenir aux niveaux supérieurs de la terrasse saourienne, et près de l'oasis de Bou Ali où se sont déposées les alluvions sableuses de l'un des bras de l'oued Tilia, affluent de l'oued Messaoud; actuellement, la terrasse de cet affluent domine de plus de 60 m le talweg de l'oued Messaoud, qui n'est cependant qu'à 3 ou 4 km. C'est au cours du cycle saourien que s'épanouit la civilisation atérienne ([3]).

b. Cycle sédimentaire guirien. — L'érosion guirienne se manifesta différemment dans les régions nordiques (Saoura) et dans la vallée de Messaoud, où le faible encaissement du chenal fut compensé par l'élargissement de la vallée. La sédimentation est lacustre ou fluviatile. A Bou Ali et à Thiouririne, dans les vallées des bras de l'oued Tilia, encaissés dans les sables

saouriens, des sédiments guiriens sont visibles de la piste dite « des Palmeraies » jusqu'aux rives de l'oued Messaoud. De petites cuvettes lacustres, avec travertins, sols noirs et foyers s'intriquent et s'emboîtent « en escalier ». Des sédiments éoliens recouvrent ou séparent ces niveaux lacustres. A la base d'une belle coupe de 9 m dans les sédiments guiriens, nous avons observé la présence d'un *habitat néolithique*, avec tessons de poteries.

CONCLUSIONS. — Nous avons essayé, en collaboration avec H. Alimen, d'établir, pour les régions du Sahara septentrional, une échelle climatique caractérisée par la répétition d'oscillations Pluvial-Aride (1), (4), (5). Nous préciserons dans un travail d'ensemble, les rapports chronologiques des cycles climatiques Pluvial-Aride et des cycles sédimentaires Érosion-Sédimentation; mais, dès maintenant, nous pouvons dégager quelques notions générales concernant les relations entre la région de l'oued Messaoud et celles des oueds Guir et Saoura :

a. La stratigraphie de la région de Messaoud offre de grandes similitudes avec celle de l'oued Saoura.

b. Les oscillations climatiques Pluvial-Aride semblent caractériser le climat du Sahara N-occidental, de Colomb-Béchar à Regganne, bien qu'influencé, au Nord de cette vaste région, par l'Atlas saharien.

c. La région de l'oued Messaoud se particularise par deux aspects touchant la climatologie : L'Aridité devait être plus accusée au cours du Quaternaire ancien et moyen; l'Humidité semble avoir été plus forte au cours du Quaternaire récent. Ceci donne à la région de l'oued Messaoud un faciès climatique propre, nettement saharien, influencé par des variations Pluvial-Aride qui se retrouvent différemment marquées, dans les régions plus nordiques du Sahara.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) H. ALIMEN, J. CHAVAILLON et J. MARGAT, *Congrès préhist. de France*, 1959 (sous presse).

(2) J. CHAVAILLON, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 182-183.

(3) N. CHAVAILLON, *Bull. Soc. préh. Fr.*, 1961, p. 87-98, 3 figures.

(4) H. ALIMEN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2023.

(5) J. et N. CHAVAILLON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1663.

(*Centre de Recherches Sahariennes.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Conclusions d'observations sur la localisation des minéralisations cuprifères stratiformes dans les séries sédimentaires.* Note (*) de M. **Pierre Nicolini**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les récents progrès de la sédimentologie ont permis une meilleure représentation graphique des phénomènes de sédimentation. Les courbes lithologiques de A. Lombard traduisent d'une manière parlante l'évolution d'un bassin marin. Les travaux que nous avons été appelés à effectuer, soit à l'occasion du Symposium sur les gisements de cuivre en Afrique (J. Lombard et P. Nicolini, 1960) [1], soit à l'occasion d'études géologiques sur le terrain en Afrique et en France, nous ont permis de constater une localisation assez générale des grandes concentrations cuprifères dans des séquences remarquables des courbes lithologiques. Les concentrations cuprifères stratiformes apparaissent également dans des roches de couleur déterminée et en des points particuliers des courbes de variations de cycles de sédimentation au cours du dépôt des sédiments, les sédiments de premier cycle étant dérivés directement de roches cristallines ou cristallophylliennes et d'une manière générale de roches du socle, les sédiments du deuxième cycle étant dérivés de roches sédimentaires.

Les observations effectuées sur un grand nombre de concentrations cuprifères stratiformes permettent de déterminer une « loi de répartition » des minéralisations :

1° le maximum de concentration en cuivre apparaît dans la première séquence oscillante à tendance positive surmontant une longue séquence en « I », dans les courbes lithologiques de A. Lombard;

2° dans les courbes de variations des cycles de sédimentation, la minéralisation cuprifère se localise dans les zones de passage d'un cycle à un autre ou dans les zones de sédimentation mixte, c'est-à-dire dans les faciès où des éléments des premier et deuxième cycles sont représentés ensemble;

3° dans les séries de couleurs variées, le cuivre apparaît d'une manière générale dans les faciès gris ou verts, parfois jaunes, mais à l'exception des faciès rouges.

En juxtaposant les trois courbes (courbe lithologique, courbe de variations de couleurs, courbe de variations de cycle de sédimentation) représentatives des variations sédimentologiques et physicochimiques d'une série sédimentaire donnée, il est possible de déterminer à l'avance la séquence et parfois le niveau le plus favorable à la présence d'une minéralisation cuprifère stratiforme. Cette méthode utilisée en prospection a déjà donné des résultats satisfaisants. Une fois le niveau minéralisé repéré, des considérations paléogéographiques, voire tectoniques, devraient permettre de déterminer les zones les plus favorables dans le niveau donné.

Remarques. — *a.* Les minéralisations cuprifères les plus importantes se trouvent situées dans les portions de séquences où les oscillations ont une amplitude particulièrement grande et de période réduite.

b. Bien que la signification sédimentologique des courbes lithologiques soit différente dans le cas des séries marines et dans le cas des séries non marines, on constate une localisation analogue du cuivre dans les deux cas, si l'on utilise les mêmes éléments de représentation des phénomènes.

c. Les courbes lithologiques sont établies à des échelles variant entre le 1/2 000e et le 1/20 000e. Si l'on examine dans le détail (au 1/100e-1/200e) ces mêmes courbes, la localisation de la minéralisation apparaît parfois dans une microséquence négative à l'intérieur d'une séquence positive. Ceci semble correspondre à une légère phase de régression au cours d'une transgression, ce qui est en accord avec la présence de cycles mixtes de sédimentation ou au passage d'un cycle à un autre.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) J. Lombard et P. Nicolini, *Symposium sur les gisements de cuivre stratiformes en Afrique* (sous presse).

(*Bureau de Recherches Géologiques et Minières.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Sur la maghémite du gîte de fer sédimentaire de Gara Djebilet (Sahara occidental).* Note (*) de MM. **Henri Vincienne** et **Pierre Salesse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Ce gîte, à 160 km au Sud-Est de Tindouf, est composé de deux bassins, situés au sommet du Dévonien inférieur. Il comprend notamment une couche de minerai oolithique exploitable, de 10 à 12 m de puissance, s'enfonçant vers le Nord - Nord-Est, sous les formations gréseuses du toit, avec une faible pente (environ 2 %). Il affleure dans sa partie méridionale, où la couche a été partiellement érodée. Le minerai est très fortement magnétique, mais l'absence de métamorphisme dans les terrains encaissants permet de lui attribuer une origine purement sédimentaire.

Dans un rapport inédit de 1954 (1), Mlle Deudon, étudiant quatre échantillons en poudre du minerai, avait remarqué la faible teneur en fer ferreux accusée par l'analyse de ces poudres, en grande partie attirables à l'aimant, et elle en avait déduit l'existence de maghémite, forme ferromagnétique de Fe_2O_3. Elle pensait avoir trouvé un contrôle de cette détermination dans l'examen du spectre de rayons X.

A la suite d'une campagne de sondages, implantés sur le bassin occidental et dont les carottes ont été analysées mètre par mètre, nous avons repris le travail de Mlle Deudon et constaté le bien-fondé de la déduction tirée par cet auteur; mais nous avons réussi, en outre, à isoler la maghémite pour en faire l'étude en lumière réfléchie, comparativement à la magnétite et à l'oligiste du minerai. La teneur en fer obtenue, sous la direction de MM. Capitant et Phan, à la microsonde de Castaing du Bureau de Recherches géologiques et minières, nous a permis de contrôler la détermination du minéral : elle s'élève, en effet, à $69,5 \pm 0,5$ %, contre $71,4 \pm 0,5$ % pour la magnétite.

La maghémite de Gara Djebilet se présente en grains de formes cubiques, comme ceux de la magnétite; mais elle diffère de celle-ci par les propriétés indiquées sur le tableau de la page suivante et, observées sous le microscope par réflexion.

Ainsi, malgré de très légères variations dues au fer ferreux résiduel ou aux impuretés, le pouvoir réflecteur de la maghémite, en lumière blanche et à sec, semble *toujours compris entre celui de la magnétite* (22 %) *et celui de l'oligiste* (26-29 %) (2); d'autre part, l'immersion dans l'huile, en accentuant les différences de coloration et d'éclat entre la maghémite (3) et la magnétite, facilite la distinction des deux oxydes. Il existe d'ailleurs des termes de passage de la maghémite, d'une part à la magnétite, par solutions solides et cryptomélanges, d'autre part à l'oligiste, par fines inclusions, de celui-ci dans la maghémite.

Propriétés.	Maghémite.	Magnétite.
Pouvoir réflecteur en lumière blanche et à sec...	Environ 23 % quand elle est pure; jusqu'à 24 % quand elle contient de l'oligiste en fines inclusions	22 % (d'après les nombres obtenus par J. Orcel sur des échantillons de référence)
Coloration en lumière naturelle : à sec............	Gris blanc, parfois un peu bleuté	Gris un peu brunâtre
à immersion dans l'huile.	Plus nettement bleutée	Plus brunâtre et plus sombre
Réflexions internes	Rouge brunâtre; très rares dans les variétés pures; plus abondantes dans les types à inclusions d'oligiste	Inexistantes
Polarisation entre nicols croisés................	Isotrope ou faiblement anisotrope	Isotrope ou faiblement anisotrope dans certaines variétés impures
Caractère de l'attaque par HCl fumant en 5-10 s ...	Négatif	Positif

Enfin les rayons X ne semblent pas pouvoir fournir un moyen d'identification certaine de la maghémite, étant donné la similitude de ses raies avec celles des autres oxydes et des hydroxydes de fer.

Comme la magnétite, la maghémite de Gara Djebilet se localise indifféremment dans le ciment et dans les oolithes; au sein de ces dernières, elle se groupe en petits cristaux plus ou moins denses et jointifs, selon des alignements parallèles aux enveloppes concentriques des oolithes. Elle se distribue dans la zone où le minerai affleure depuis longtemps et a été soumis à l'oxydation superficielle; elle s'accompagne presque uniquement d'hématite et de goethite, dérivant des chlorites et de la sidérose. Elle semble donc provenir d'une altération de la magnétite en rapport avec la surface topographique, mais cette oxydation a gagné toute l'épaisseur de la couche magnétique, soit une dizaine de mètres au maximum. La magméhite de Gara Djebilet, qui constitue d'importants tonnages de minerai, est donc relativement stable, contrairement à l'idée admise d'un produit instable se transformant facilement en oligiste. Cette stabilité tient-elle à des impuretés incluses dans la maghémite ou à des particularités de structure de la magnétite dont elle est issue ? De telles particularités sont connues dans beaucoup de magnétites de basse température. En tout cas, la « maghémitisation » est la forme normale de l'oxydation de la magnétite dans le gîte étudié et la martitisation n'y est que très exceptionnelle.

L'un de nous (H. V.) a trouvé également de la maghémite :

1° dans la magnétite des oolithes sédimentaires ordoviciennes d'Imi n'Tourza (Maroc oriental);

2° dans des pisolithes de magnétite de concentration continentale de Galvan (Mexique) [4].

L'oxydation de la magnétite dans ces deux exemples offre des analogies avec celle que nous avons décrite à Gara Djebilet et est liée à l'altération superficielle, sans concerner toutefois des tonnages comparables. La stabilité relative de ces maghémites peut être due également à des impuretés phylliteuses.

Ainsi, c'est la multiplicité des analyses chimiques qui a appelé l'attention sur les importants tonnages de maghémite du gîte de Gara Djebilet. Ce minéral, dont nous avons pu préciser les propriétés optiques, provient de l'altération superficielle de la magnétite. Il n'est pas impossible que beaucoup de « magnétites » gris-blanc, décrites dans divers gisements, soient des maghémites ou, au moins, des associations intimes de maghémite et de magnétite.

(*) Séance du 2 octobre 1961.

(1) M. Deudon, Rapport n° 182, Services Minerais, I.R.S.I.D., septembre 1954.

(2) Le traité de P. Ramdohr donne 18 %, ce qui semble manifestement trop faible.

(3) En particulier, les types de maghémite d'Imi n'Tourza prennent à l'immersion une coloration bleue assez soutenue par rapport à la magnétite.

(4) *Cf.* H. Vincienne, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 64, 1941, p. 139-159.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Essai de classification des* Acacia *à phyllodes ovales, oblongs, lancéolés ou linéaires d'après leurs particularités histologiques.* Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Nous groupons nos espèces d'*Acacia* en trois sections d'après les caractères suivants : 1° Chlorenchyme palissadique interrompu sur chaque face du phyllode par une seule nervure; 2° Chlorenchyme interrompu par trois ou cinq nervures importantes; 3° Alternance de plages palissadiques et de cordons fibreux.

Comme suite à notre Note précédente ([1]), cette étude portera tout d'abord sur quelques espèces australiennes d'*Acacia* dont les phyllodes se distinguent par la disposition du chlorenchyme en plages palissadiques alternant avec des cordons fibreux : *Acacia doratoxylon*, A. Cunn., *A. ancistrophylla* Andrews., *A. sclerophylla* Lindl., *A. signata* F. Muell., *A. harpophylla* F. Muell., *A. acuminata* Benth., *A. Maidenii* F. Muell., *A. spirorbis* Labill. (ce dernier est originaire de la Nouvelle-Calédonie).

Chez ces diverses espèces, les plages palissadiques sous-épidermiques, très denses, se composent de deux ou trois assises d'éléments fortement allongés. Ces plages de chlorenchyme, séparées par des cordons de fibres scléreuses, s'appuient en dedans sur une zone centrale non assimilatrice constituée de grandes cellules ovoïdes ou polygonales. Chez les *A. doratoxylon, A. ancistrophylla, A. signata, A. harpophylla*, ces cellules renferment un mucilage pectosique associé à des composés tanniques; chez l'*A. sclerophylla*, des résines se joignent à ce contenu; chez l'*A. acuminata*, leur cavité est remplie d'un complexe de mucilage et de résine. L'*A. Maidenii* et l'*A. spirorbis* diffèrent par l'absence de ces substances à l'intérieur des cellules de cette région qui forment un tissu aquifère.

A la périphérie de la zone centrale, circulent de nombreux faisceaux conducteurs de dimensions variables, situés les uns contre le bord interne des colonnes fibreuses, les autres, souvent plus petits, vis-à-vis des plages de tissu vert. Cette même zone est parcourue, dans sa profondeur, par les faisceaux latéraux des nervures les plus importantes; leur liber est coiffé d'un arc fibreux qui se continue avec le cordon de la région assimilatrice; chez l'*A. doratoxylon*, exceptionnellement, les croissants de stéréome qui recouvrent les faisceaux les plus volumineux, restent séparés de la zone chlorenchymateuse par quelques assises de cellules mucilagineuses. Enfin, chez l'*A. ancistrophylla* et l'*A. sclerophylla*, tous les faisceaux conducteurs, de faible taille, se trouvent localisés dans la périphérie de la zone centrale.

Nous exposerons quelques caractères spéciaux à chacune de nos espèces :

A. doratoxylon. — Les phyllodes se font remarquer ici par la présence, sur les faces comme sur les bords, de sillons stomatifères alternant avec autant de côtes. Les creux, ainsi que les reliefs, sont couverts d'un feutrage de poils tecteurs unicellulaires à membrane cutinisée. Ces poils comprennent un pied long de 25 à 35 μ, lequel s'évase au sommet en une ample cupule dont l'ouverture atteint un diamètre de 20 à 30 μ. A chaque

côte correspond un cordon fibreux et, à chaque sillon, une plage de chlorenchyme palissadique.

A. ancistrophylla. — L'épiderme est pourvu d'une cuticule épaisse de 20 à 25 μ. De nombreuses cellules oxalifères se trouvent sur le bord interne des plages palissadiques ainsi que dans la profondeur de la zone centrale; exceptionnellement ici, l'oxalate de calcium se présente tantôt en prismes, tantôt en macles. La région centrale se distingue par l'allongement accentué de ses constituants dans le sens radial.

A. sclerophylla. — Les faces ainsi que les bords des phyllodes sont creusés de dépressions peu profondes au fond desquelles se trouvent des touffes de poils tecteurs constitués d'une file de trois à six éléments superposés, plus larges que hauts, sauf le terminal hémisphérique ou globuleux.

A. signata. — Quelques poils tecteurs coniques se rencontrent, par places, sur le bord supérieur tronqué. Les portions ligneuses des faisceaux constitutifs de la nervure principale plongent dans un amas sclérenchymateux.

A. harpophylla. — Les phyllodes sont couverts, sur leurs faces ainsi que sur leurs bords, de poils tecteurs unicellulaires à paroi cutinisée; leur pied très court se dilate en une cupule dont l'ouverture atteint un diamètre de 15 à 20 μ.

A. acuminata. — Cette espèce est caractérisée par l'existence, sur chacun des bords tronqués du phyllode, d'un feutrage dense de poils tecteurs droits ou arqués, à paroi épaisse, cutinisée et verruqueuse; leur longueur s'élève parfois jusqu'à 200 μ. Par contre, les deux faces restent glabres.

Chez l'*A. Maidenii* et l'*A. spirorbis*, les phyllodes sont dépourvus de poils. La zone aquifère centrale se compose de grands éléments à membrane mince et lignifiée; elle est parcourue, dans la première espèce, par trois ou quatre nervures importantes; dans la deuxième espèce, par deux nervures principales.

En joignant à ces observations celles de notre Note précédente, nous proposerons une classification de nos espèces d'*Acacia* à phyllodes de forme ovale, oblongue, lancéolée ou linéaire, d'après leurs particularités histologiques et microchimiques. Nous les grouperons en trois sections.

Section 1. — Bandes de chlorenchyme palissadique ne présentant, sur chaque face, qu'une seule interruption, au niveau de la nervure principale.

A. Zone centrale non assimilatrice formée de grandes cellules à mucilage.

A. anceps DC., *A. microcarpa* F. Muell., *A ligustrina* Meissn., *A macradenia* Benth., *A. farinosa* Lindl., *A. pycnophylla* Benth.

B. Zone centrale aquifère dépourvue de mucilage.

A. dorothea Maid., *A. hakeoides* A. Cunn., *A. decora* Reichb.

C. Mésophylle entièrement chlorophyllien.

a. Une seule rangée d'éléments palissadiques sous chaque épiderme; zone centrale constituée de quatre ou cinq assises de grandes cellules moins chlorophylliennes.

A. myrtifolia Willd.

b. Sur chaque face, bandes palissadiques formées de trois ou quatre rangées d'éléments passant à une étroite zone centrale de petites cellules globuleuses ou ovoïdes.

A. neriifolia A. Cunn., *A. suaveolens* Willd.

Section 2. — Bandes palissadiques interrompues sur chaque face par trois ou cinq nervures importantes. Zone centrale mucilagineuse non assimilatrice.

A. linearis Sims., *A. montana* Benth.

Section 3. — Chlorenchyme constitué de nombreuses plages palissadiques alternant avec des cordons fibreux.

A. Zone centrale mucilagineuse.

A. doratoxylon A. Cunn., *A. ancistrophylla* Andrews., *A. sclerophylla* Lindl., *A. signata* F. Muell., *A. harpophylla* F. Muell., *A. acuminata* Benth.

B. Zone centrale aquifère dépourvue de mucilage.

A. Maidenii F. Muell., *A. spirorbis* Labill.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1479.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

HISTOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Répartition et signification des acides ribonucléiques au cours de l'embryogenèse chez* Myosurus minimus *L.* Note (*) de M. **Pierre Rondet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude de la répartition des acides ribonucléiques au cours de l'embryogenèse chez *Myosurus minimus* L. permet de mettre en évidence l'installation de territoires organogènes, confirmant des résultats analogues précédemment obtenus chez *Lens culinaris* L. (1).

1. Le zygote (*fig.* 1) présente une basophilie du cytoplasme assez prononcée au test de Brachet. Les tissus ovulaires sont également colorés assez intensément par la pyronine. Le proembryon au stade bicellulaire (*fig.* 2) est encore uniformément colorable; mais, dès les divisions suivantes, une augmentation de la teneur en acides ribonucléiques (ARN) se manifeste par une colorabilité plus intense de tout l'embryon proprement dit, tandis que le suspenseur *s* s'appauvrit très rapidement (*fig.* 3).

2. Ces caractères s'accentuent et les stades représentés par les figures 3, 4 et 5 dénotent une forte quantité d'ARN. Le suspenseur *s* n'est plus que légèrement coloré par la pyronine et les tissus ovulaires *to* ne réagissent que faiblement au test de Brachet (*fig.* 5). Par contre, l'albumen non cellulaire et trabéculaire possède un cytoplasme richement pourvu en ARN (*fig.* 10).

3. A l'aspect homogène des stades sphériques et subsphériques succède une nouvelle répartition des ARN caractéristique de l'*embryon* à *symétrie bilatérale* (*fig.* 6). On distingue alors :

a. Un territoire apical axial de quelques cellules à basophilie très faible. Ce massif cellulaire, à noyaux volumineux, représente l'ébauche du futur *méristème apical ma.* Latéralement, de part et d'autre, deux zones à coloration intense par le test de Brachet indiquent la formation des *initiums cotylédonaires ic.*

b. Au pôle basal de l'embryon, une région très appauvrie en ARN montre l'ébauche de la *coiffe eco* constituée de trois assises cellulaires dans la partie axiale de l'embryon. Au contact de cette coiffe embryonnaire, un petit massif cellulaire en « coquille » représente les *premières cellules* du *méristème radiculaire mr.*

c. Entre ces territoires nettement individualisés les cellules de la zone centrale axiale intensément colorées par la pyronine forment le début de l'*axe hypocotylaire hy.* De part et d'autre de cet axe, la teneur en ARN des cellules semble un peu moins élevée. Le suspenseur *s* n'offre plus de réaction positive au test de Brachet. Dès ce stade, l'embryon a donc subi une *organogenèse* mettant en place les ébauches fondamentales de la future plantule.

4. Dans le stade suivant (*fig.* 7) les initiums cotylédonaires se transforment en primordiums *pc*, tandis que l'axe hypocotylaire s'allonge. La coiffe s'individualise plus nettement ainsi que les deux méristèmes primaires initiés.

5. Les zones en activité, fortement basophiles, conduisent à la constitution définitive de l'embryon tel qu'il est représenté dans la figure 8.

a. Les *cotylédons cot* formés, mais toujours en développement, dénotent une très forte teneur en ARN ainsi que l'axe hypocotylaire et l'assise superficielle de l'embryon.

b. Le méristème apical, plus élargi, a acquis une *zonation.* Aux cellules isodiamétriques déjà mises en place se sont ajoutés, *sur les flancs de l'apex*, deux petits groupes de cellules plates qui constituent l'*anneau initial ai*; les grandes cellules axiales représentent la *tunica bisériée tu.*

c. On peut voir l'assise externe de l'hypocotyle se poursuivre en continuité au-dessus de la coiffe embryonnaire. Cette dernière n'aura pas d'avenir et la figure 8 montre déjà des mitoses péricilnes subterminales dans l'assise précédente. Ces mitoses constituent le début de l'édification de la *coiffe radiculaire.* Immédiatement au-dessus se trouve l'extrémité du *méristème radiculaire mr* moins basophile que les cellules qui le surmontent : on pressent déjà l'établissement d'une « zone quiescente » à l'extrémité du cylindre central. La figure 9 montre une coupe transversale passant au niveau des insertions cotylédonaires et du territoire apical non encore zoné mais très pauvre en ARN.

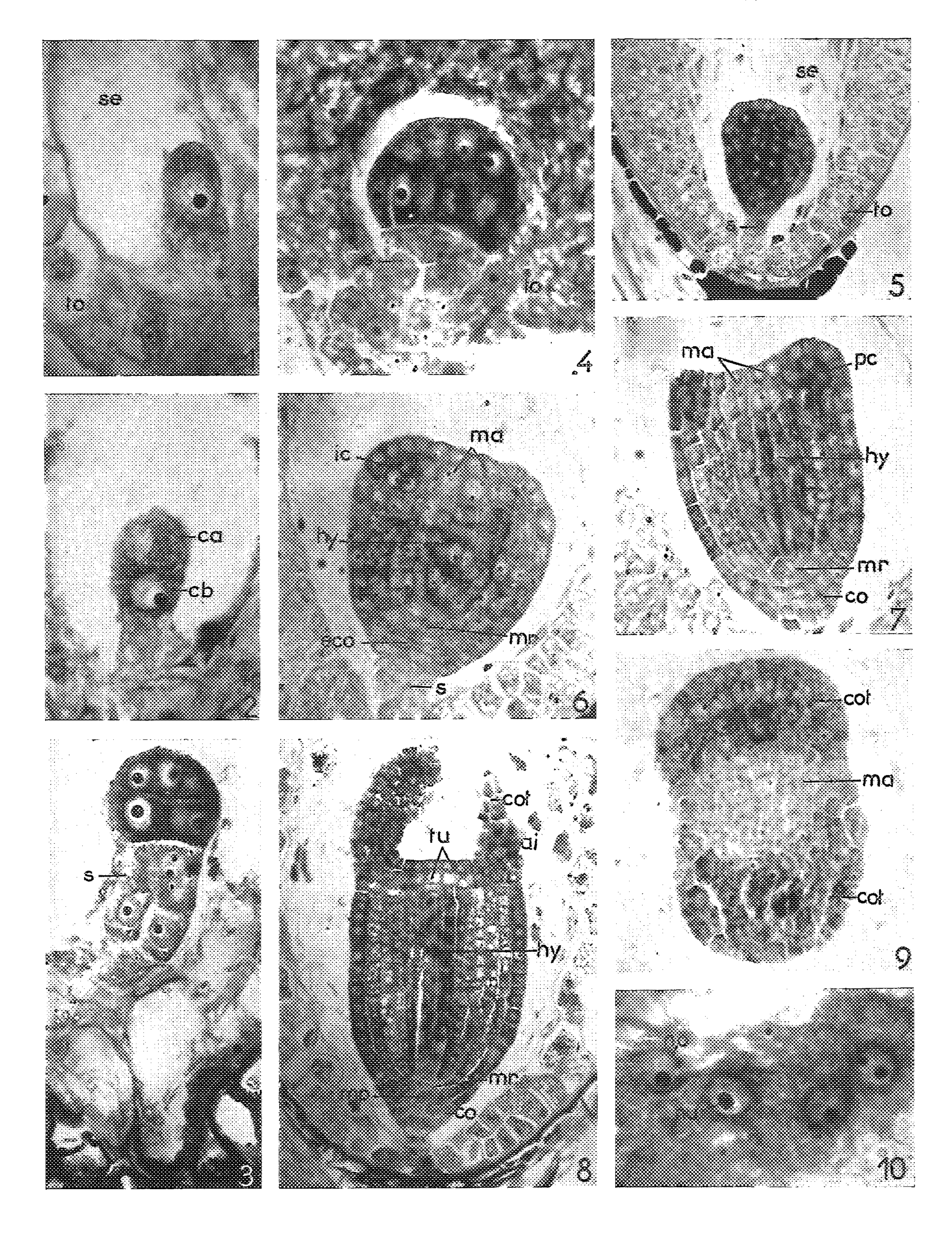
Explication des figures.

Embryon de *Myosurus minimus* L.
Coupes longitudinales axiales et coupes transversales 5 μ.
(Alcool formol acétique. Test de Brachet.)

Fig. 1, 2, 3, 4, 10 : G × 812; Fig. 6, 7, 9 : G × 500; Fig. 5, 8 : G × 287.

Fig. 1. — Proembryon unicellulaire.
Fig. 2. — Proembryon bicellulaire dont la cellule apicale est sur le point de se diviser longitudinalement.
Fig. 3. — Proembryon à deux étages, encore uniformément basophile.
Fig. 4. — Proembryon sphérique homogène.
Fig. 5. — Embryon subsphérique avant le passage à la symétrie bilatérale.
Fig. 6. — Embryon à symétrie bilatérale : début de différenciation de territoires diversement riches en ARN.
Fig. 7. — Formation des primordiums cotylédonaires.
Fig. 8. — Embryon complètement formé.
Fig. 9. — Coupe transversale d'un embryon passant au niveau de l'apex et de l'insertion des cotylédons.
Fig. 10. — Albumen trabéculaire.

ai, anneau initial; *ca*, cellule apicale; *cb*, cellule basale; *co*, coiffe; *cot*, cotylédon; *eco*, ébauche de la coiffe; *hy*, hypocotyle; *ic*, initium cotylédonaire; *ma*, méristème apical; *mp*, mitose péricline; *mr*, méristème radiculaire; *no*, noyau; *nu*, nucléole; *pc*, primordium cotylédonaire; *s*, suspenseur; *se*, sac embryonnaire; *to*, tissu ovulaire; *tu*, tunica.


se
to
1
ca
cb
2
s
3
ic
4
se
to
s
5
ma
ic
hy
eco
mr
s
6
ma
pc
hy
mr
co
7
cot
tu
ai
hy
mr
mp
co
8
cot
ma
cot
9
10

L'étude de la répartition histochimique des ARN au cours de l'embryogenèse chez le *Myosurus minimus* L. met donc en évidence l'*installation progressive* de *territoires organogènes* à partir d'un *stade homogène.*

Comme nous l'avons exposé chez *Lens culinaris* L. [1] et [2], ce processus *infirme la notion* d'*initiales embryonnaires* au cours de l'organogenèse.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

[1] *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1947.

[2] *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2396.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Organogenèse des rameaux végétatifs et ontogenèse des bourgeons axillaires multiples chez le* Spartium junceum *L.* Note (*) de M. **Pierre Vescovi**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les feuilles du *Spartium junceum* L. sont disposées suivant deux hélices foliaires. A l'aisselle de chacune d'elles, on peut trouver des bourgeons axillaires multiples, superposés, jusqu'au nombre de trois. L'initiation et le développement des bourgeons de deuxième et de troisième ordre sont liés à l'état de développement du bourgeon d'ordre immédiatement supérieur.

Le *Spartium junceum* L. est un arbrisseau haut de 1 à 3 m, dressé, à rameaux cylindriques finement striés et le plus souvent peu feuillés, provenant du développement des bourgeons axillaires des feuilles de l'année précédente. Les bourgeons terminaux des rameaux végétatifs meurent à la fin de l'été. Les feuilles simples, entières, alternes, présentent entre elles un angle de divergence de 2/5. Le plus souvent, à l'aisselle des feuilles, on trouve deux, et même parfois trois, bourgeons axillaires. On peut établir de façon précise que les contacts parastiques, ainsi que la contiguïté entre les segments foliaires d'une même hélice, se font par juxtaposition, ce qui permet de reconnaître la présence, confirmée par l'étude des coupes transversales (*fig.* 2), de deux hélices foliaires (*fig.* 1).

Organogenèse des rameaux végétatifs. — Chez ces rameaux, le point végétatif est bombé et mesure en moyenne 45 à 50 μ en hauteur sur 90 à 110 μ en largeur. La structure de cet apex est classique; il présente un anneau initial, un méristème d'attente et un méristème médullaire (*fig.* 3) que l'on peut mettre en évidence par les techniques habituelles. Ce point végétatif a un fonctionnement plastochronique, et deux centres générateurs de feuilles. L'initiation foliaire est latérale et s'effectue d'abord par des divisions périclines au niveau de l'anneau initial, dans l'assise sous-épidermique, donnant en premier lieu naissance à un soubassement foliaire assez épais.

Ontogenèse des bourgeons axillaires multiples. — Le primordium gemmaire le plus proche de l'apex, à l'aisselle des feuilles *n*-6 ou *n*-7 (*fig.* 4), se présente comme un massif très méristématique et indifférencié. L'initium gemmaire le plus proche de l'apex se trouve lui, à l'aisselle des feuilles *n*-2 ou *n*-3 : c'est un îlot de cellules dont l'état plus méristématique a persisté plus que dans les cellules voisines. A son début, la formation de l'initium est marquée par une reprise d'activité, et principalement par des divisions périclines profondes (*fig.* 5). Le bourgeon axillaire est initié avec trois ou quatre plastochrones de retard sur la feuille axillante, et à nouveau trois ou quatre plastochrones le séparent de l'état de primordium gemmaire naissant. Ce primordium de B 1 se développe rapidement, acquiert une structure apicale identique à celle du point végétatif terminal et produit

deux à quatre feuilles. Dès que ce premier bourgeon, à l'aisselle de la feuille *n*-8 ou *n*-9, forme ses deux premières feuilles, à sa base, entre lui et sa feuille axillante, un îlot de cellules méristématiques se trouve isolé par une zone en écaille de cellules aplaties (*fig.* 6) : c'est l'initium d'un bourgeon axillaire de deuxième ordre B 2 dont l'édification est caractérisée

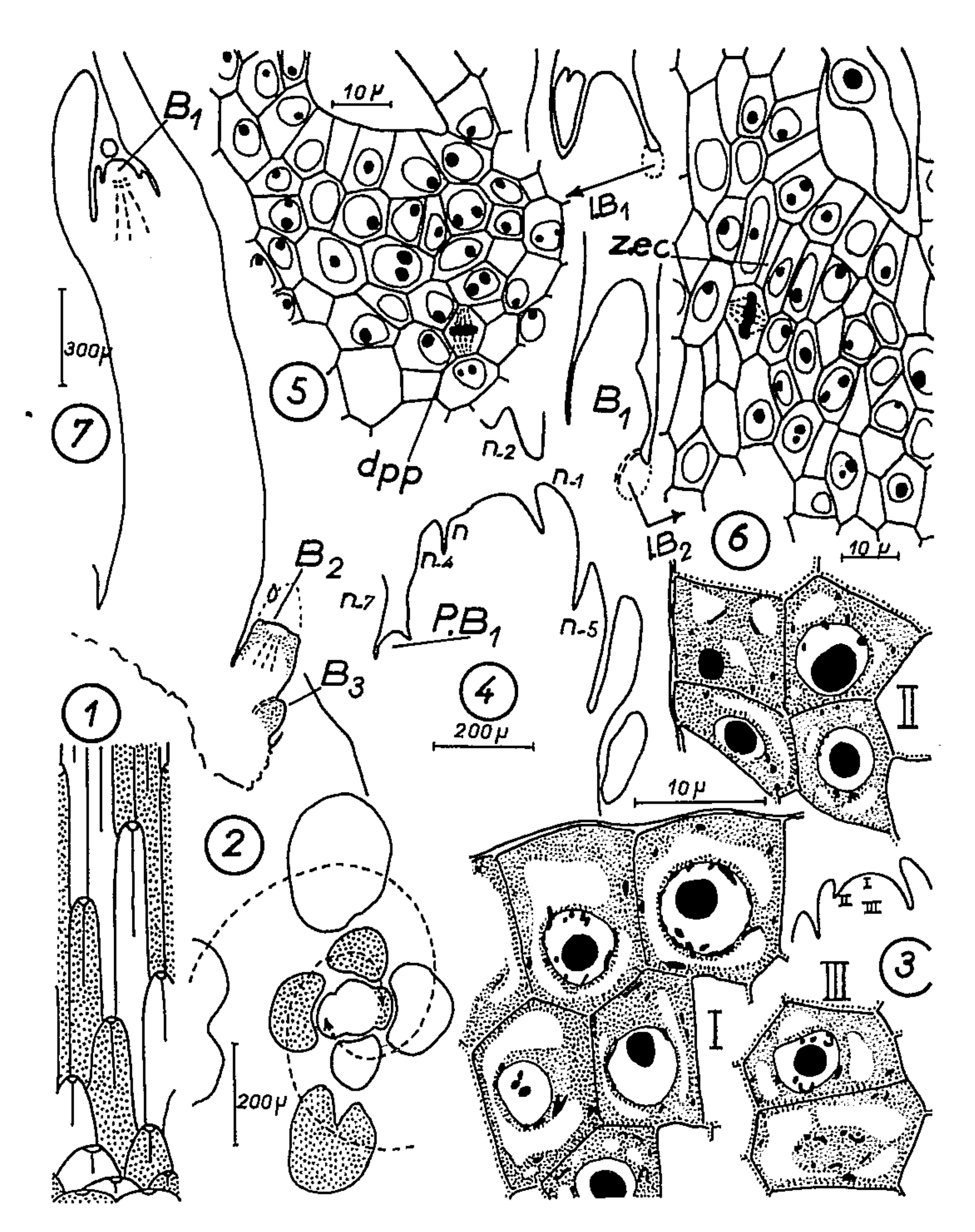


Fig. 1 : Étalement de la tige dans un plan avec représentation semi-schématique des segments foliaires (hauteur × 1/2, largeur × 2). Fig. 2 : Coupe transversale dans un bourgeon terminal. Fig. 3 : Cellules des différents territoires du point végétatif terminal (I, méristème d'attente; II, anneau initial; III, méristème médullaire) (Regaud-hématoxyline). Fig. 4 : Localisation du primordium gemmaire (PB 1) le plus proche de l'apex. Fig. 5 : Initiation du bourgeon B 1 (Navachine-hématoxyline) et schéma de position. Fig. 6 : Initiation du bourgeon de deuxième ordre B 2 (Navachine-hématoxyline) et schéma de position; la formation de la zone en écaille est antérieure aux divisions périclines profondes. Fig. 7 : Groupe de trois bourgeons multiples à l'aisselle d'une même feuille. (B 1, B 2, B 3, bourgeons multiples; IB 1, IB 2, initiums de B 1, de B 2; PB 1, primordium de B 1; *dpp*, divisions périclines profondes; *Zec*, zone en écaille).

par des divisions périclines profondes et par les divisions anticlines qui donnent naissance à la zone en écaille. A la reprise d'activité, au printemps suivant, B 1 se développe en rameau axillaire, alors que B 2 passe à l'état

de primordium, puis à celui de tout jeune bourgeon qui produit deux à quatre feuilles avant d'arrêter son développement. B 2 se développe assez rarement en rameau axillaire de deuxième ordre, soit la même année que B 1, soit l'année suivante.

Lorsque B 1 se développe en rameau anticipé l'année de sa formation, l'initium de B 2 se transforme aussitôt en primordium, puis en jeune bourgeon qui produit deux à quatre feuilles; en même temps, un initium d'un bourgeon de troisième ordre B 3 se forme entre B 2 et la feuille axillante commune (*fig.* 7) aux dépens d'un îlot de cellules méristématiques; cet initium est lui aussi, limité de B 2, vers le haut, par la formation d'une zone en écaille. Ce troisième bourgeon reste le plus souvent à l'état d'initium ou de primordium; parfois, il poursuit son développement jusqu'à la formation de deux feuilles, l'année qui suit celle du développement de B 1.

Conclusions. — Chez le *Spartium junceum* L. lors de la formation de bourgeons axillaires multiples, l'initiation d'un bourgeon d'ordre inférieur est conditionnée par l'état de développement du bourgeon axillaire d'ordre immédiatement supérieur : l'initiation d'un bourgeon axillaire de deuxième ordre correspond au début du fonctionnement de l'anneau initial du bourgeon de premier ordre.

D'autre part l'initiation de B 1 est différente de celle de B 2 et B 3 contrairement à ce qui se passe chez le Frêne par exemple [1] : B 1 s'initie assez loin de l'apex, aux dépens de cellules encore méristématiques mais déjà légèrement différenciées et séparées du méristème apical dont elles dérivent par des cellules aussi différenciées ne pouvant se recloisonner très activement : seule une dédifférenciation préludant à la reprise d'activité de ces cellules est perceptible; par contre B 2 et B 3 s'initient aux dépens de cellules très méristématiques, très près du méristème apical du bourgeon précédent dont ils dérivent : les mitoses orientées donnant naissance à une zone en écaille isolent le futur initium du méristème apical et précèdent l'initiation proprement dite. C'est de la naissance plus ou moins précoce de l'initium gemmaire que dépend la présence ou l'absence de la zone en écaille : nous rejoignons ici les vues exposées par Mme Champagnat [2].

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) C. Panaitescu, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1959.

(2) Mme M. Champagnat, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 15, 1954, p. 111-115.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

MICROBIOLOGIE. — *Relation entre le taux de croissance et la sporulation chez* Bacillus megaterium. Note (*) de M. **Jean-Paul Aubert**, Mlle **Jacqueline Millet** et Mme **Catherine Castoriadis-May**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En faisant varier de différentes manières les conditions métaboliques pendant la croissance, on observe soit la sporulation de toute la population bactérienne alors que théoriquement la croissance est encore possible, soit l'inhibition de la sporulation alors que la croissance a cessé, soit la sporulation d'une fraction de la population alors que la croissance continue. La signification de ces résultats est discutée.

Knaysi ([1]) a confirmé que, chez les bactéries sporogènes, la sporulation résultait de l'épuisement de l'aliment carboné dans le milieu de culture. Grelet ([2]), par la suite, a montré que l'épuisement d'autres constituants du milieu pouvait également conduire à la sporulation et a présenté ce phénomène comme la réponse de la cellule bactérienne à des conditions de culture tendant à augmenter son temps de génération.

Le but de la présente Note est en faisant varier le taux de croissance de différentes manières, de compléter les observations précédentes afin de préciser le mécanisme du déclenchement de la sporulation.

Matériel et techniques. — Les souches de *Bacillus megaterium* utilisées sont la souche sauvage MA et le mutant MA, Adé$^-$, exigeant en adénine, obtenu par irradiation aux rayons ultra-violets de spores de MA. Toutes les techniques bactériologiques ont été décrites ailleurs ([3]).

Résultats. — 1. *La souche* MA *en culture continue en présence de glucose.* — La souche MA pousse normalement dans le milieu minéral glucosé à 1 g/l à un taux de croissance $\mu = 0,7$ division/h. Si l'on cultive cette souche en continu en réglant le débit de sorte qu'à l'équilibre $\mu = 0,3$, on observe les phénomènes suivants : tant que l'équilibre n'est pas atteint, les bactéries se développent normalement; lorsque l'équilibre est atteint, la densité optique demeure stable pendant 1 h puis diminue tandis que la population entière sporule.

2. *La souche* MA *en culture discontinue en présence de différents substrats.* — Les bactéries en phase exponentielle de croissance sont ensemencées dans le milieu minéral ([3]) contenant 1 g/l de différents substrats carbonés à raison de 1.10^5 cellules/ml (au maximum de croissance $2,5.10^8$). Les spores thermorésistantes sont comptées juste à la fin de la phase de croissance exponentielle. Les résultats sont rapportés dans le tableau I.

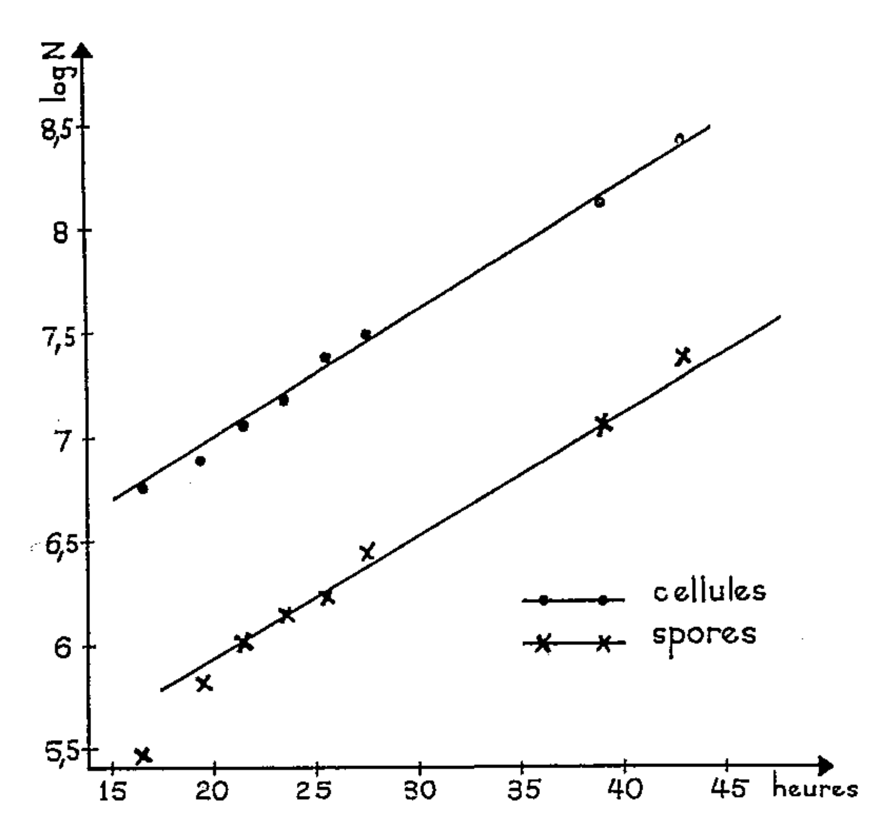
Tant que le nombre des spores n'excède pas 1.10^5, on peut toujours objecter que les spores formées proviennent de l'ensemencement et non pas de cellules qui se sont développées. Avec trois substrats cette objection est levée, le mélibiose, le galactose et le lactose. Pour préciser le phénomène,

TABLEAU I.

Taux de croissance et nombre de spores à la fin de la croissance exponentielle.

Substrats.	μ.	Nombre de spores.
Glucose	0,7	$1,3.10^4$
d-arabinose	0,6	3.10^3
Raffinose	0,6	$1,5.10^4$
Mélibiose	0,6	2.10^5
m-inositol	0,5	$2,10^3$
Acide glutamique	0,5	$1,5.10^4$
Galactose	0,5	3.10^5
Lactose	0,3	$2,4.10^7$

nous avons suivi l'évolution en fonction du temps du nombre des cellules et des spores thermorésistantes. Nous rapportons sur la figure les résultats relatifs au cas le plus typique, celui du lactose.



Évolution du nombre des cellules et des spores
lors de la croissance de la souche MA sur lactose.

3. *La souche* MA, Adé⁻ *en culture discontinue en présence de glucose.* — Ensemencé à raison de 2.10^7 bactéries/ml prélevées pendant la croissance exponentielle en milieu complexe, le mutant MA, Adé⁻ présente, dans le milieu synthétique glucosé (1 g/l) et sans adénine, une croissance résiduelle à μ très abaissé (0,2-0,1) pendant environ deux générations, puis la croissance s'arrête alors que le glucose n'est pas complètement épuisé. Après 24 h, la sporulation dans le milieu d'origine est très faible (< 1 %); cependant, des cellules prélevées 7 h après l'ensemencement et remises dans le milieu minéral sans glucose ni adénine sont, 24 h plus tard, totalement sporulées. Dans le milieu synthétique additionné d'adénine, cette souche se comporte comme la souche sauvage.

DISCUSSION. — Lors de la culture continue de la souche MA à μ réduit en présence de glucose, on ne peut imputer l'arrêt de la croissance à l'épuisement du milieu renouvelé en un facteur inconnu apporté par l'ensemencement; des mutants asporogènes de MA sont en effet capables de croître

en culture continue à μ réduit pendant plusieurs jours. D'autre part, on ne peut imputer l'arrêt de la croissance à l'épuisement total du glucose puisque le milieu est constamment renouvelé. Il faut donc admettre que, au moins chez certaines souches, l'épuisement total de l'alimentation carbonée n'est pas une condition absolument nécessaire au déclenchement de la sporulation. Tout se passe, au contraire, comme s'il existait un seuil de concentration en deçà duquel la sporulation se déclenche, bien que théoriquement, la croissance soit encore possible.

La culture discontinue en présence de lactose met en évidence deux phénomènes : la sporulation dans des conditions de croissance et l'existence de deux fractions dans la population. Le parallélisme des deux droites de la figure signifie que la formation des spores se fait au même taux que la multiplication cellulaire. Si l'on appelle dS l'augmentation du nombre des spores pendant le temps dt et dC l'augmentation du nombre des cellules, compte tenu de l'apparition de la thermorésistance des spores 6 h après le début de la sporulation, le calcul montre qu'à tout moment, on a la relation $dS = 0{,}18\, dC$. Dans le cas du glucose le même phénomène semble exister mais la valeur du rapport dS/dC est beaucoup plus faible, inférieure à 1.10^{-3}.

Les résultats obtenus avec la souche MA, Adé⁻ montrent que les cellules cultivées à μ réduit, par suite de la diminution des synthèses nucléiques et protéiques, ne s'engagent pas dans la voie de sporulation tant qu'il reste du glucose dans le milieu.

Il résulte de tout ceci que les deux comportements physiologiques croissance et sporulation, apparaissent comme les conséquences du déplacement d'un équilibre. Si les enzymes responsables de la sporulation sont réprimés pendant la croissance, on peut imaginer, sans faire pour l'instant d'hypothèse sur la nature de cette répression que, selon la cause de la diminution du taux de croissance, la réponse est différente. Lorsque l'intensité du métabolisme glucidique diminue (cas de MA en culture continue), la répression diminue et le système se déséquilibre en faveur de la sporulation; lorsque cette intensité demeure élevée (cas de MA, Adé⁻), la répression ne diminue pas et la sporulation ne se déclenche pas. L'effet du lactose est plus complexe, les conditions semblent être, dans ce cas, celles d'un équilibre instable, par suite d'une moindre répression ou de l'apparition d'un inducteur interne provenant du métabolisme du lactose.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) G. KNAYSI, *J. Bact.*, 49, 1945, p. 473.
(2) N. GRELET, *J. Appl. Bact.*, 20, 1957, p. 315.
(3) J.-P. AUBERT, J. MILLET, E. PINEAU et G. MILHAUD, *Biochim. Bioph. Acta*, 51, 1961, p. 529.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.*)

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 31 juillet 1961.)

Note présentée le 24 juillet 1961, de MM. *Klaus Kunze*, *Dietrich W. Lübbers* et *Boris Ryback*, Mesure de la tension d'oxygène de la surface interne du cœur battant en place d'un Mammifère :

Les figures, leur ordre de mise en place, leur numérotation et leur légende, doivent être présentés ainsi qu'il suit :

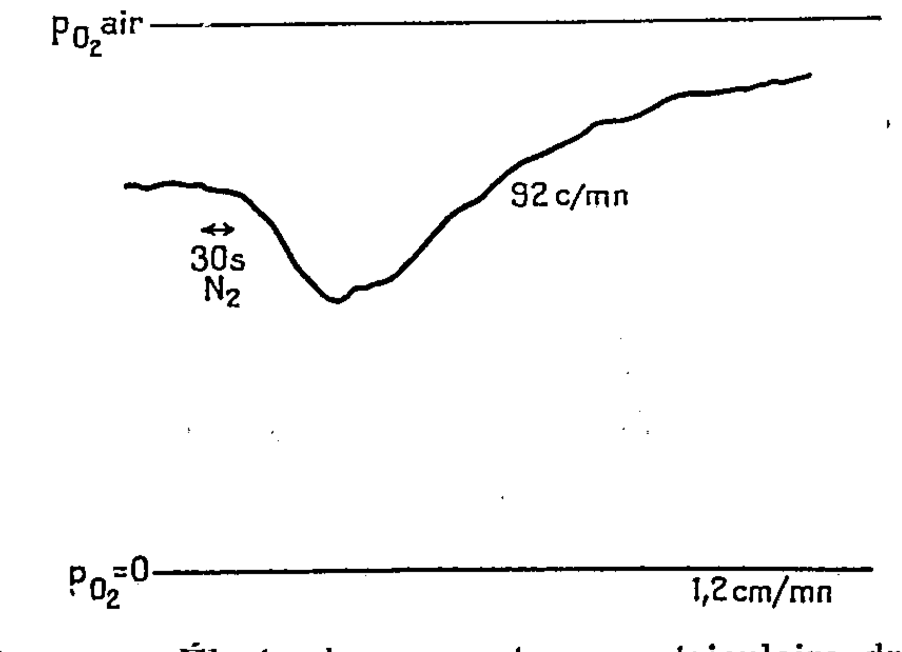


Fig. 1. — Électrode sur septum ventriculaire droit.

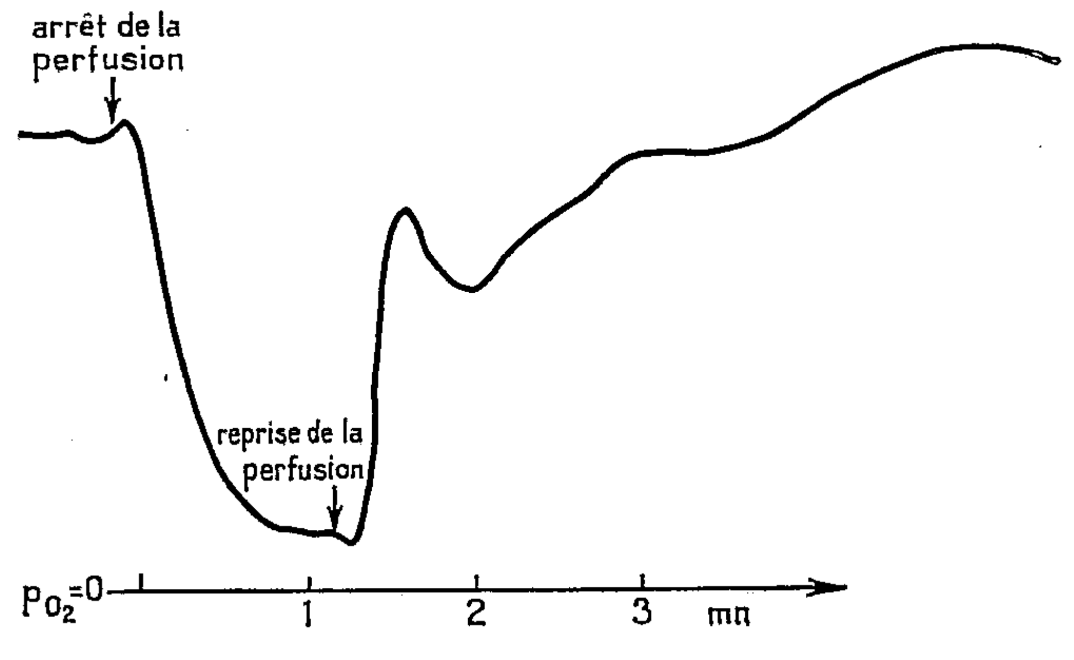


Fig. 2. — Électrode sur base du muscle papillaire gauche septal (face postérieure).

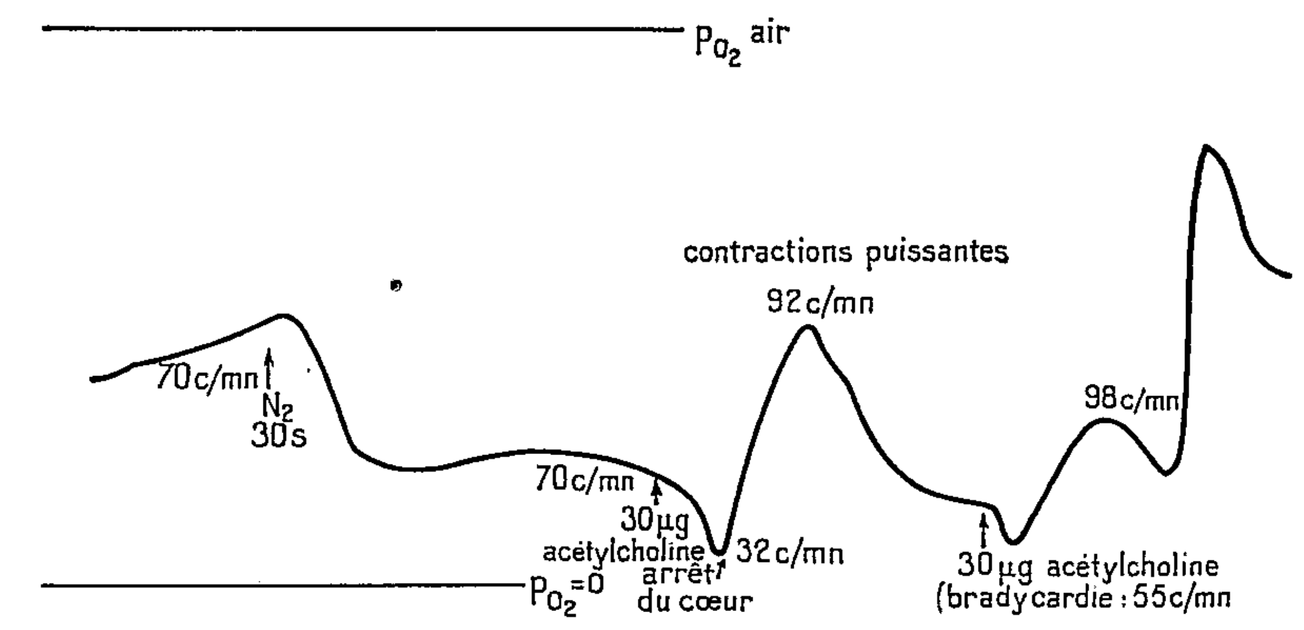


Fig. 3. — Électrode placée au centre de la paroi antérieure ventriculaire gauche.

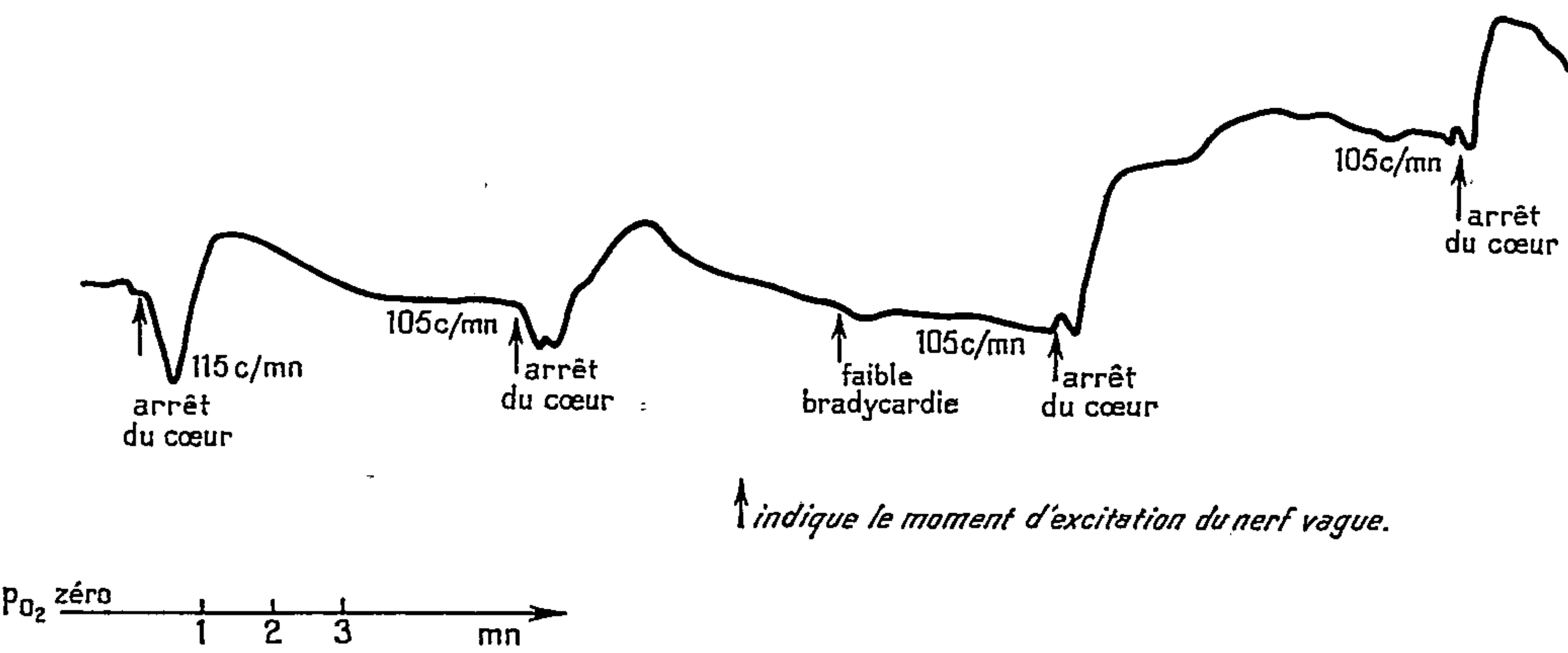


Fig. 4. — Électrode sur septum ventriculaire droit.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AOUT 1961.

(*Suite.*)

60 *Jahre Mendelismus. Geschichte der Wiederentdeckung der Mendel'schen Vererbungsgesetze und ihre ersten Anwendungen auf Pflanze, Tier und Mensch*, von ERICH TSCHERMAK-SEYSENEGG. Sonderabdruch aus Band 100, 1960, *Verhandlungen der Zoologisch-Botanischen Gesellschaft in Wien*; 1 fasc. 24 cm.

Une expérience de sélection automatique de documentation. Neuilly-sur-Seine, Compagnie de Saint-Gobain, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Proprietatile titeiurilor romînesti, de G. A. RĂDULESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Cutremurele de Pămînt din Romînia, de ION ATANASIU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Opere alese. Vol. IV : *Hipofiză, Epifiză, Suprarenală, Pancreas, Ovar şi Testicul*, de C. J. PARHON. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Greffes et sérologie chez les éponges siliceuses, par JEAN PARIS. Supplément nº 11 à *Vie et milieu.* Université de Paris, Laboratoire Arago, Banuyls-sur-Mer. Paris, Hermann, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Difficoltà di sfarfallamento in Bombyx mori *L. della razza « TG » a bava lunga*, par P. LORENZA LOMBARDI. Estratto dal *Bollettino di Zoologia agraria e di Bachicoltura*, Serie II, vol. 2, 1959. Bologne, Officine grafiche Calderini; 1 fasc. 24 cm.

Ministero dell' Agricoltura e delle foreste. Stazione Bacologica sperimentale Padova. *Notizie retrospettive intorno alla stazione sperimentale di Gelsicoltura e Bachicoltura di Ascoli Piceno*, par P. LORENZA LOMBARDI. Estratto dagli *Annali della Sperimentazione Agraria*, Roma, 1960, vol. XIV, nº 4; 1 fasc. 24,5 cm.

Allevamenti estivi ed estivi-autunnali (*Cenni di una sperimentazione continua, varia e interessante dal* 1871 *al* 1960), par P. LORENZA LOMBARDI. Padova, Stazione Bacologica; 1 fasc. 24,5 cm.

Consulta per l'agricultura e le foreste delle Venezie. *Cenni sullo studio del « Fiocchetto » sulla bava serica del* Bombyx mori, *L.-Indagini su vecchie razze e selezioni per ovature isolate*, par P. LORENZA LOMBARDI. Estratto dalla Rivista *Agricoltura delle Venezie*, 1961. Venezia, Fantoni; 1 fasc. 24,5 cm.

Direction de l'Agriculture et des Forêts. Délégation générale du Gouvernement en Algérie. *Les nouveaux centres ruraux en Algérie. Problèmes d'aménagement des terrains et des villages*, par JACQUES BUGNICOURT. Alger, Imprimerie J. Bringau et Cie, 1960; 1 vol. 21 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 OCTOBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY, PUIS DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

M. **Robert Legendre** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Donatien Cot.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

par M. **Henri Humbert**, deux Mémoires dont il est l'auteur : 1° *Origines présumées et affinités de la flore de Madagascar*; 2° *Projet de carte de végétation de Madagascar au* 1/1 000 000e.

par M. **David Keilin**, une Notice sur *Maurice Caullery*, 1868-1958, extraite des *Biographical memoirs of fellows of the Royal Society.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Histoire générale des sciences*, publiée sous la direction de René Taton. Tome III. *La science contemporaine.* Volume I. *Le* XIXe *siècle*, par Florin Abelès, Georges Allard, Pierre Astruc, Léon Auger, Edmond Bauer, Boubaker Ben Yahia, Georges Canguilhem, Maurice Caullery, Jean Chesneaux, I. Bernard Cohen, Pierre Costabel, Georges Darmois, Maurice Daumas, Maurice Durand, Raymond Furon, Pierre Huard, Jean Itard, Jean Jacques, Jean-François Leroy, Jacques Lévy, Charles Morazé, Jean Orcel, Jean Piveteau, René Taton, Mlle Andrée Tétry, Mme Marie-Antoinette Tonnelat, Adolf P. Youschkevitch, Vassili P. Zoubov.

2° Institut pédagogique national. *Inventaire des collections historiques.* II. *Histoire de l'enseignement.*

Il signale également plusieurs Ouvrages multicopiés :

1° Office de la recherche scientifique et technique outre-mer. Institut d'études centre-africaines. Laboratoire de botanique. *Inventaire des plantes vasculaires de la République du Congo déposées dans l'herbier de l'Institut d'études centre-africaines à Brazzaville*, par B. Descoings.

2° Communauté européenne de l'énergie atomique (Euratom). *Catalogue systématique des ouvrages.* Vol. I. *Sciences, technique*; Vol. II. *Général.*

3° Organisation des Nations unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO). *Enquête sur les ressources naturelles du continent africain.* Exposé préparé par l'UNESCO pour la Commission économique pour l'Afrique à la demande du Secrétaire exécutif. *La séismicité de l'Afrique* (Bref aperçu bibliographique), par G. P. Gorshkov.

DÉLÉGATIONS.

L'Académie est invitée à la Réunion internationale sur les aspects modernes de la morphologie en biologie et en médecine, qui aura lieu à Padoue, pour célébrer le bicentenaire de la publication de l'ouvrage de Giovanni Battista Morgagni : « *De Sedibus, et causis morborum per anatomen indagatis* ».

M. Umberto d'Ancona, Correspondant de l'Académie, sera prié de bien vouloir représenter celle-ci à cette Réunion.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Stabilité d'une cheminée d'équilibre munie d'une insertion dite « montage Pitot inversé ».* Note de MM. **Léopold Escande** et **Jacques Dat**.

1. Dans une Note précédente (1) nous avons montré l'intérêt d'une insertion des cheminées d'équilibre du type « montage Pitot inversé » et mis en évidence le fait que la pile centrale présente le grave inconvénient d'entraîner des vibrations très dangereuses dans certaines conditions d'écoulement. Nous avons poursuivi nos recherches en adoptant une pile dissymétrique appliquée contre la paroi de la galerie (*fig.* 1). Cette forme de pile donne un fonctionnement très correct pour toutes les conditions d'écoulement, mais la valeur du coefficient K de la formule donnée par l'un de nous (2) pour la section limite de stabilité :

$$F_{th} = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{H_0\left[P_0 + (1 + K)\dfrac{W^2}{2g}\right]} \tag{1}$$

se réduit à $K = 0,13$. Cette valeur quoique faible peut toutefois être appréciable pour certaines installations.

2. Nous avons déterminé expérimentalement la section limite de stabilité en utilisant un appareil réalisé par l'un de nous (3) et permettant d'effectuer des manœuvres de vannage à puissance constante (*fig.* 2). Cet appareil est dans son principe analogue à celui imaginé par M. Danel, mais au lieu de faire appel à la translation d'un panneau lié au levier d'une vanne au moyen de fils tendus, il met en jeu la rotation d'un panneau directement porté par le levier d'une vanne guillotine. Toutes les articulations étant montées sur roulements à billes et le panneau équilibré de façon que son centre de gravité soit au voisinage de l'axe de rotation, l'appareil est très sensible et très facile à manœuvrer. Le panneau est gradué en coordonnées polaires, avec pour pôle l'axe de rotation; on trace alors les courbes donnant la hauteur de chute en fonction du degré d'ouverture de la vanne (mesuré par l'angle de rotation du panneau) pour une valeur constante de la puissance, en coordonnées polaires. Le tube piézométrique donnant la charge sur la vanne est disposé verticalement au-dessus de l'axe de rotation. La courbe fournissant le débit en fonction de l'ouverture de la vanne, pour une hauteur de chute donnée, est linéaire dans les limites de l'expérience.

Nous avons, grâce à cet appareil, déterminé aisément la section limite de la cheminée correspondant à des oscillations entretenues.

La figure 1 montre qu'en mettant en communication la galerie d'amenée et la cheminée d'équilibre par la section S_1, l'insertion est du type Venturi; alors que si la communication se fait par la section S_2, l'insertion est du type Pitot inversé. Nous avons trouvé les sections limites suivantes :

— en montage Venturi : $F_V = 4{,}05\ dm^2$;

— en montage Pitot inversé : $F_P = 3{,}89\ dm^2$.

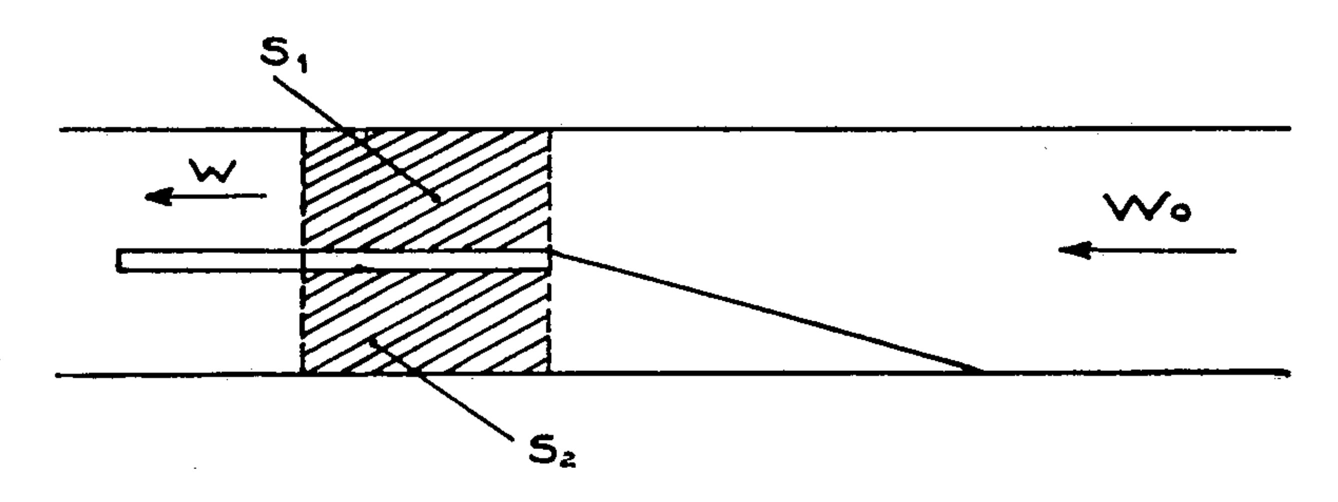


FIGURE 1

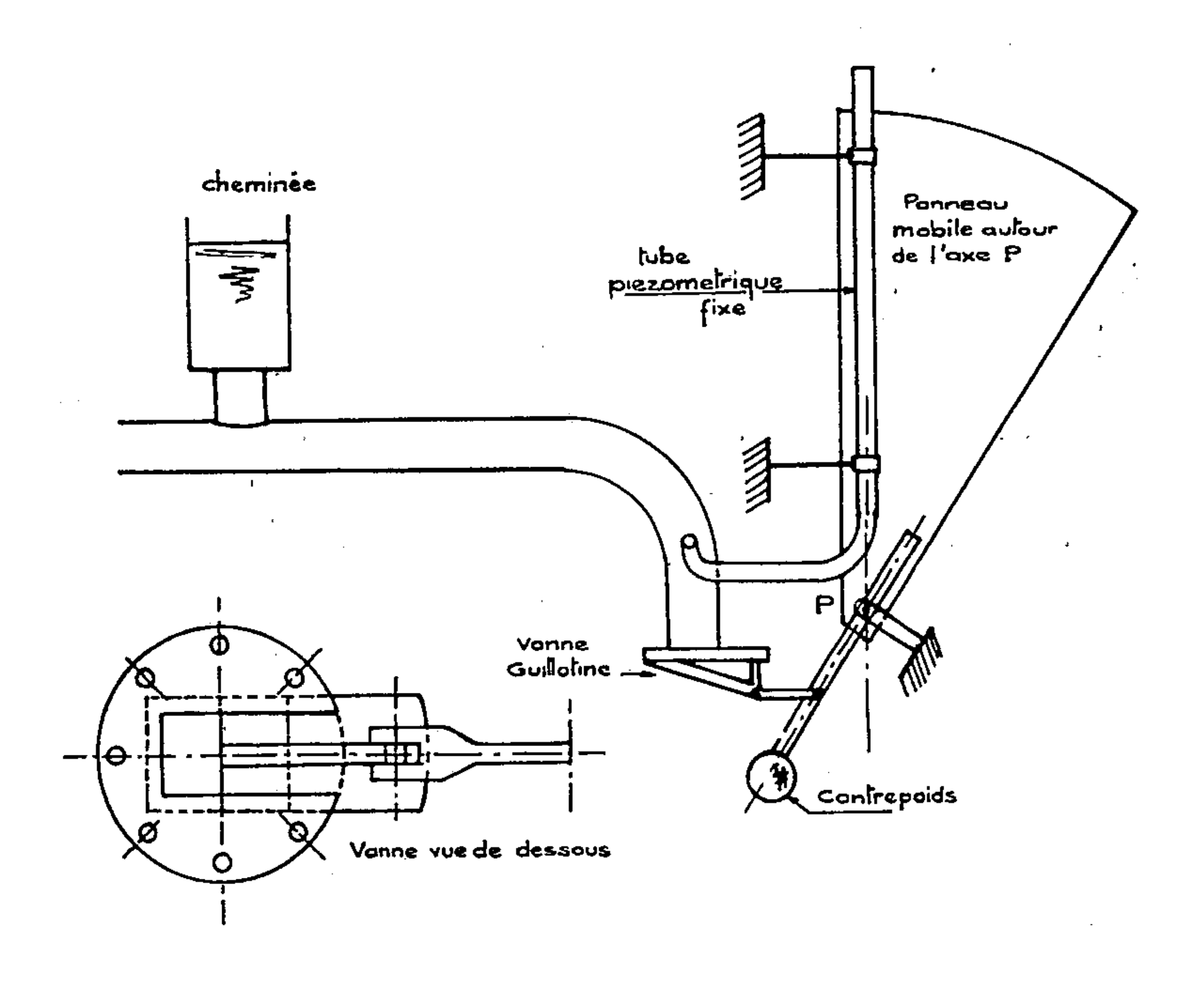


FIGURE 2

3. A. Par application de la formule théorique (1) dans laquelle nous faisons $K = 0$ pour le montage Venturi et $K = 0{,}13$ pour le montage Pitot inversé nous obtenons comme valeur limite de la section :

$$F_{th_V} = 2{,}89\ dm^2, \qquad F_{th_P} = 2{,}58\ dm^2.$$

L'écart avec les valeurs expérimentales est très grand (40 %).

B. En fait les mesures expérimentales tiennent compte de la perte de charge de la conduite forcée; celle-ci se réduit pratiquement à la perte de charge par élargissement brusque [de la forme $k'(W^2/2g)$] à l'aval de la pile et la formule théorique peut s'écrire

$$(2) \qquad F_{th} = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{\left(H_0 - 3k'\frac{W^2}{2g}\right)\left[P_0 + (1+K)\frac{W^2}{2g}\right]},$$

k' dépend des dimensions de la pile, dans notre cas $k' = 0{,}60$ les valeurs limites de la section sont alors :

$$F_{th_V} = 3{,}20\ \text{dm}^2, \qquad F_{th_P} = 2{,}85\ \text{dm}^2,$$

l'écart est encore grand (27 %).

C. M. Gardel [4] à la suite d'une étude systématique des insertions classiques, introduit un coefficient expérimental λ ($\lambda < 1$) permettant de tenir compte de la part réelle du terme $W^2/2g$ entrant en jeu dans la stabilité. La formule théorique s'écrit alors :

$$(3) \qquad F_{th} = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{\left(H_0 - 3k'\frac{W^2}{2g}\right)\left[P_0 + \lambda(1+k)\frac{W^2}{2g}\right]}$$

d'après les abaques de M. Gardel nous avons pris $\lambda = 0{,}65$, les valeurs limites de la section sont alors :

$$F_{th_V} = 3{,}98\ \text{dm}^2, \qquad F_{th_P} = 3{,}82\ \text{dm}^2,$$

l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques est alors très faible (2 %).

En conclusion nous pouvons dire :

1° La formule (3) traduit bien les phénomènes physiques.

2° Dans le cas où P_0 et $W^2/2g$ sont du même ordre de grandeur et où $3k'(W^2/2g)$ est négligeable devant H_0 l'adoption d'une insertion « Pitot inversé » peut entraîner, par rapport à l'insertion Venturi classique, une meilleure stabilité de l'installation.

(1) L. Escande, J. Dat et H. Saby, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 919.

(2) L. Escande, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2336.

(3) J. Dat.

(4) Gardel, *Cheminées d'équilibre*, Édition rouge, Lausanne.

GÉOLOGIE. — *Le concept de cycle sédimentaire : Retouches et compléments.*
Note (*) de MM. **Pierre Pruvost, Édouard Roch** et **Tadashi Sato.**

Quatre exemples sont évoqués de cas où la phase dite de *régression* d'un cycle sédimentaire s'accompagne, en réalité, d'une extension en surface de la nappe liquide où s'opère le dépôt. Une des notions classiques de la géologie perd ainsi, non point de sa valeur, mais de sa simplicité.

Les trois termes constitutifs du cycle sédimentaire sont : la transgression, le stationnement de la mer, enfin la régression. D'une façon classique, on se représente la régression comme la diminution progressive de la surface occupée par les eaux au moment du stationnement : on dit alors que la mer « se retire ». Il nous semble cependant que ce ne soit pas toujours le cas. Parfois, au contraire, la régression correspond à une extension de la nappe liquide, concomitante du reste d'un changement de faciès.

Depuis les travaux de MM. J. Ricour [1] et P. Maubeuge [2] sur le bassin parisien, on ne soutient plus qu'au Keuper (en y comprenant le Rhétien), la surface des eaux marines ait été réduite par évaporation, simplement à la suite de l'édification d'une barrière qui aurait contrarié les communications avec le large. L'essentiel, croyons-nous, est, qu'à la suite d'un relèvement du fond, d'un arrêt de son affaissement ou d'un mouvement de bascule, le golfe relativement pélagique que formait la mer au Muschelkalk s'est mué au Keuper en une lagune plus vaste, abritant une mince pellicule d'eau devenue vite sursalée par évaporation sous le climat sévère qui devait être celui du Trias supérieur. La fin du cycle sédimentaire a donc été marquée par un *étalement* des eaux, autrement dit par une transgression géographique, mais, dans le même temps, c'était bien une régression, si l'on considère le faciès. L'étalement résulte, à notre avis, de déformations subies par le plancher marin. Cette hypothèse est, du reste, également suggérée par les trois exemples suivants :

1. L'histoire paléogéographique de la Basse-Provence durant la seconde moitié du Crétacé révèle des faits assez voisins de ceux qu'on vient de citer [3]. A l'Albien, un golfe uniquement marin, probablement étroit, atteignait la ville de Cassis vers l'Est, La transgression s'est affirmée au Cénomanien : les eaux avaient alors gagné la région de Toulon, à l'Est, et celle de Brignoles, au Nord-Est, tandis que le rivage septentrional du golfe passait par Allauch et les Martigues. Alors sont apparus les faciès saumâtres. Au Turonien, les limites précédentes ont été débordées. Au Santonien, la mer a atteint son extension maximale : elle approchait des faubourgs de Toulon, de Brignoles et d'Aix. Cependant, au Campanien, Maestrichtien et Danien, la nappe d'eau, devenue petit à petit lacustre, a agrandi encore son domaine avant de disparaître. De fait, on trouve des calcaires à *Lychnus* jusqu'à Saint-Remy et Orgon.

On a maintes fois dit que les formations néocrétacées d'abord marines, puis saumâtres, enfin lacustres, se sont progressivement étendues sur l'*Isthme duranceien* où elles ont scellé les gisements de bauxites. On montrerait facilement, par des détails qui n'ont pas leur place ici, que cette « transgression » a été provoquée par des déformations répétées ; la plus remarquable est celle qui a précédé le Maestrichtien. On ajoutera que le diastrophisme a eu pour effet, non pas d'élever l'*Isthme duranceien*, mais, au contraire, d'en abaisser le relief. On aurait même la preuve que les lacs se seraient tenus à peu près au niveau de la mer, si l'on confirme la présence des Clypéines dans les calcaires maestrichtiens-daniens. Quant aux lacs, leur existence révèlerait un climat tropical et pluvieux.

2. Les affleurements jurassiques dispersés tout au long du versant asiatique du Japon correspondent à plusieurs bassins individualisés. Nous retiendrons celui de Tetori, à 200 km au Nord-Ouest de Tokyo ([4]). La série débute par le *Groupe de Kuzuryu*, avec des conglomérats et des grès à végétaux; viennent ensuite d'autres grès dans lesquels s'introduisent progressivement des coquilles marines. Les schistes qui font suite sont franchement marins, avec Ammonites du Callovien et de l'Oxfordien. La répartition géographique de ces couches permet de reconstituer les contours d'une baie étroite et de médiocre superficie.

Mais, après des mouvements révélés par une discordance locale, est venu le *Groupe d'Itoshiro*, d'âge kiméridgien-tithonique. Ses dépôts ont couvert des domaines qui étaient demeurés jusqu'ici hors des atteintes de la mer. Ils sont de faciès détritique. Hormis quelques Trigonies et de rares Huîtres, leur faune est nettement saumâtre, ce qui prouve que les grès et les schistes d'Itoshiro ont été déposés au niveau de la mer. Ainsi, contrairement à la faible surface occupée par le *Groupe de Kuzuryu*, le bassin dans lequel le *Groupe d'Itoshiro* est représenté a eu une grande extension vers le Nord-Ouest dans les régions de Kuzuryu et de Shokawa; au Nord il atteignait le mont Hakuzan (40 km de Kuzuryu) où ses grès reposent directement sur les terrains primaires métamorphiques. Ils sont de faciès saumâtre et comportent même une forêt fossilisée en place. Des faits analogues aux précédents sont connus dans la région de Jinzu.

3. Si, remontant encore dans le temps, nous invoquons un troisième exemple, cette fois dans la série paléozoïque, nous le trouvons aussi frappant en Ardenne pour ce qui concerne le Dévonien inférieur. Le Gédinnien, à la latitude de Charleville ou de Vireux, y apparaît comme un cycle sédimentaire classique, avec son poudingue de transgression sur un socle plissé calédonien, ses schistes de Mondrepuits marins marquant le maximum de profondeur et le Gédinnien supérieur, dépôt de régression, avec le faciès lagunaire du Vieux Grès Rouge. Or, plus au Nord, sur le haut-fond du Condroz en voie d'affaissement, le Gédinnien supérieur seul avec son faciès Vieux Grès Rouge de régression est en repos direct, donc en transgression géographique, vers le Nord, sur les terrains siluriens. Nous assistons, par

conséquent, au même phénomène que celui qui a entraîné la transgression du Keuper lagunaire sur l'Ouest du bassin parisien.

Ainsi, la loi qu'énonçait E. Haug, il y a plus d'un demi-siècle (5) de la compensation de la régression dans les géosynclinaux (nous dirions plus volontiers aujourd'hui dans certains bassins) par une transgression sur les aires continentales, pour avoir perdu de son audience primitive à l'échelle planétaire, trouverait à l'échelle régionale plus réduite, des justifications insoupçonnées de son auteur.

En résumé, toute régression ne correspond pas forcément à un amoindrissement de la surface occupée antérieurement par les eaux marines. Parfois on constate, au contraire, un étalement et une diminution de profondeur de la nappe liquide. Nous croyons ces faits en relation avec des déformations du sol. De toute façon, la pellicule d'eau ainsi créée était vite vouée à la disparition par évaporation, déversement ou comblement du bassin.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) *Ann. Soc. géol. Nord*, 89, 1959, p. 18.

(2) *Voir* notamment *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 1, 1960, p. 7 et *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 878.

(3) S. Fabre-Taxy, *Congrès Sociétés Savantes*, Section Sciences. Colloque sur le Crétacé supérieur, 1959, p. 840-849.

(4) T. Sato, *Études stratigraphiques des Ammonites du Jurassique du Japon, Thèses Sc.*, Paris, 7 juin 1960 (à l'impression aux *Mém. Soc. Géol. Fr.*).

(5) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 28, 1890, p. 617.

(*Laboratoire de Géologie, Sorbonne.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur la cohomologie galoisienne globale des modules finis.* Note (*) de M. **Georges Poitou**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Le théorème suivant, essentiellement connu pour les modules triviaux, est étendu au cas général en vue des applications à l'analyse diophantienne.

Théorème. — *Si k est un corps de nombres algébriques, et* M *un module fini sur le groupe de Galois de la clôture algébrique de k, un élément du groupe* $H^1(k, M)$ *est certainement nul, si son image canonique relative à chaque corps complété de k est nulle.*

Pour les notations et la terminologie, *voir* (1).

Comme les composantes primaires de M sont des sous-modules stables par le groupe de Galois de la clôture algébrique de k, il suffit d'établir le théorème dans le cas où l'ordre de M est une puissance d'un nombre premier l, ce que nous supposerons désormais.

Soit K/k une extension galoisienne telle que M soit un K-module trivial, et k_0 le corps des points fixes dans K d'un sous-groupe de Sylow relatif au nombre premier l du groupe de Galois de K/k. Comme le degré $[k_0 : k]$ est premier avec l, pour établir le théorème pour le groupe $H^1(k, M)$, il suffit de l'établir pour le groupe $H^1(k_0, M)$, car la restriction du premier groupe au second, composée avec le transfert en sens inverse, donne la multiplication par le degré $[k_0 : k]$, laquelle est injective sur un module l-primaire tel que $H^1(k, M)$. Autrement dit, on peut supposer, et nous le ferons désormais, que M devienne trivial sur une l-extension K/k.

Dans ces conditions le sous-module M' de M, formé des points fixes par le groupe de Galois de K/k, étant le lieu des points fixes d'un l-groupe dans un l-module, a un cardinal divisible par l, donc n'est pas réduit à o; en remplaçant M par M/M' et en itérant, on voit que M possède une suite de composition dont les quotients sont des modules triviaux sur k.

Si l'on passe de k à K par une chaîne d'extensions k_j/k_{j-1} cycliques d'ordre l, chacun de ces modules triviaux sur k est un module trivial pour le groupe de Galois de k_j/k_{j-1}, de sorte que, si $\mathfrak{p}$ est un idéal premier de k_{j-1} inerte dans k_j, les applications canoniques, relatives au passage du corps k_j à son complété relatif à $\mathfrak{p}$, des groupes de cohomologie de ces modules sont bijectives; par un lemme simple sur le diagramme des applications canoniques relatives à une suite exacte élémentaire de modules, on en déduit que l'application canonique du groupe $H^1(k_j/k_{j-1}, M)$ dans

le groupe relatif aux corps complétés relatifs à $\mathfrak{p}$ est injective; il en est donc *a fortiori* de même de l'application de ce groupe dans le produit de tous les groupes locaux correspondants (car un $\mathfrak{p}$ inerte existe toujours).

Le raisonnement précédent n'exige pas en fait que les extensions cycliques k_j/k_{j-1} soient de degré l; il peut donc être poursuivi pour toute extension K'/k telle que K'/K soit résoluble, par exemple en remplaçant K par le corps K′ obtenu par une adjonction de racines de l'unité.

On peut supposer K′ tel que le K′-module trivial M soit somme directe de modules cycliques Z/mZ identifiables aux modules E_m de racines de l'unité d'ordre m contenus dans K′. Que le théorème initial soit vrai pour le groupe $H^1(K', E_m)$ résulte de l'identification de Kummer de ce groupe au quotient K'^*/K'^{*m}, et du fait bien connu que l'application de ce quotient dans le produit des groupes locaux correspondants est injective.

Le théorème étant établi pour le groupe $H^1(K', M)$, on utilise le résultat sur les groupes $H^1(k_j/k_{j-1}, M)$ pour « descendre » jusqu'au corps k. Il suffit de raisonner par récurrence sur j, au moyen d'un lemme simple sur le diagramme des suites exactes de Hochschild-Serre (considérées seulement pour la cohomologie d'ordre 1) : la ligne exacte

$$0 \to H^1(k_j/k_{j-1}, M) \to H^1(k_{j-1}, M) \to H^1(k_j, M)$$

est appliquée dans une ligne exacte analogue avec les produits des groupes locaux correspondants, et l'injectivité de la première et de la troisième colonne entraîne celle de la seconde.

Ceci termine la démonstration du théorème; celui-ci peut être utilisé pour prouver des relations plus profondes entre les cohomologies locales et globales du groupe A_m de la division par m d'une variété abélienne A.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) S. LANG et J. TATE, *Amer. J. Math.*, 80, 1958, p. 659-684.

(13, *place Philippe-Lebon, Lille, Nord.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Propriétés d'espaces d'interpolation.* Note (*) de MM. **Jacques-Louis Lions** et **Jack Peetre**, présentée par M. Paul Montel.

On introduit des espaces de moyenne ayant la propriété d'interpolation par rapport aux applications linéaires. On donne un certain nombre de propriétés de ces espaces.

1. Soient A_0 et A_1 deux espaces de Banach, contenus dans un espace vectoriel topologique $\mathcal{A}$, l'injection de A_i dans $\mathcal{A}$ étant continue, $i = 0, 1$. On munit l'espace $A_0 + A_1$ de la norme $\| a \|_{A_0+A_1} = \inf (\| a_0 \|_{A_0} + \| a_1 \|_{A_1})$, le inf. étant pris pour toutes les décompositions $a = a_0 + a_1$, $a_i \in A_i$. On désigne par $W(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) = W$ l'espace des (classes de) fonctions $u(t) = u$ telles que

$$\exp(\xi_0 t)\, u \in L^{p_0}(-\infty, +\infty; A_0) = L^{p_0}(A_0), \qquad \exp(\xi_1 t)\, u \in L^{p_1}(A_1),$$

$1 \leqq p_i \leqq \infty$; muni de la norme

$$\| u \|_W = \max\left(\xi_0^{\frac{1}{p_0}} \| \exp(\xi_0 t)\, u \|_{L^{p_0}(A)}, \ \xi_1^{\frac{1}{p_1}} \| \exp(\xi_1 t)\, u \|_{L^{p_1}(A_1)}\right),$$

c'est un espace de Banach. Si $\xi_0\, \xi_1 < 0$, $\int_{-\infty}^{+\infty} u(t)\, dt = \int u$ converge dans $A_0 + A_1$. *On désigne par* $S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) = S$ l'espace décrit par $a = \int u$ lorsque u parcourt W; muni de la norme

$$\| a \|_S = \inf \| u \|_W, \qquad \int u = a,$$

c'est un espace de Banach, qu'on appelle *espace de moyennes* ([1]). Pour fixer les idées, on supposera $\xi_0 > 0$, $\xi_1 < 0$.

Théorème. — *Les trois conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) $a \in S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)$;

(ii) $a = f(-\infty)$, où $\exp(t\xi_0) f \in L^{p_0}(A_0)$, $\exp(t\xi_1) \dfrac{df}{dt} \in L^{p_1}(A_1)$;

(iii) $a = h_0(t) - h_1(t)$, où $\exp(t\xi_0)\, h_0 \in L^{p_0}(A_0)$, $\exp(t\xi_1)\, h_1 \in L^{p_1}(A_1)$.

En outre, la norme :

$$\inf\left[\max\left(\xi_0^{\frac{1}{p_0}} \| \exp(t\xi_0) f \|_{L^{p_0}(A_0)}, \ \xi_1^{\frac{1}{p_1}} \left\| \exp(t\xi_1) \frac{df}{dt} \right\|_{L^{p_1}(A_1)}\right)\right]$$

pour $f(-\infty) = a$ est équivalente à $\| a \|_S$.

Remarque analogue pour la norme correspondant à (iii). Par le chan-

gement de variables $t \to e^t$, (ii) est équivalente à

$$\text{(ii)}' \quad \begin{cases} a = v(0), \quad t^{\alpha_0} v \in L^{p_0}(0, \infty; A_0), \quad t^{\alpha_1} \dfrac{dv}{dt} \in L^{p_1}(0, \infty; A_1), \\ \dfrac{1}{p_0} + \alpha_0 = \xi_0, \quad \dfrac{1}{p_1} + \alpha_1 = 1 + \xi_1. \end{cases}$$

L'espace décrit par $v(0)$ a été introduit ([2]) sous le nom d'*espace de traces* et noté alors $T(p_0, \alpha_0, A_0; p_1, \alpha_1, A_1)$. Donc

$$(1) \qquad T(p_0, \alpha_0, A_0; p_1, \alpha_1, A_1) = S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)$$

sous les conditions (ii)', avec normes équivalentes.

2. Par changement de t en $-t$, on voit que

$$(2) \qquad S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) = S(p_1, -\xi_1, A_1; p_0, -\xi_0, A_0),$$

ce qui, joint à (1), redonne un résultat de ([3]). Noter aussi que

$$(3) \qquad S(p_0, \lambda\xi_0, A_0; p_1, \lambda\xi_1, A_1) = S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1), \ \lambda \in R.$$

On montre que

$$(4) \qquad S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) \subset S(\bar{p}_0, \xi_0, A_0; \bar{p}_1, \xi_1, A_1) \quad \text{si } \bar{p}_i \geq p_i,$$

$$(5) \qquad S(\infty, \xi_0, A_0; \infty, \xi_1, A_1) \cap A_1 \subset S(1, \bar{\xi}_0, A_0; 1, \bar{\xi}_1, A_1) \quad \text{si } \bar{\xi}_1 < \xi_1, \quad \bar{\xi}_0 > \xi_0,$$

les injections étant continues. Les inclusions, jointes à (1) et un résultat de ([4]) contiennent un résultat de ([5]).

Si les espaces A_i sont réflexifs et si la propriété d'approximation [*cf.* ([2])] a lieu, alors (X' étant le dual de X) :

$$(6) \qquad S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)' = S(p'_1, -\xi_1, A'_1; p'_0, -\xi_0, A'_0), \qquad \frac{1}{p_i} + \frac{1}{p'_i} = 1,$$

ce qui, joint à (1), donne un résultat de ([2]).

Soient $\xi_1 < \xi'_1 < 0 < \xi'_0 < \xi_0$; alors

$$(7) \qquad S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) \subset S(q_0, \xi'_0, S_0; q_1, \xi'_1, S_1),$$

où

$$S_0 = S(p_0, \xi_0 - \xi'_0, A_0; p_1, \xi_1 - \xi'_0, A_1),$$
$$S_1 = S(p_0, \xi_0 - \xi'_1, A_0; p_1, \xi_1 - \xi'_1, A_1),$$
$$\frac{1}{q_i} = \frac{\lambda_i}{p_0} + \frac{1 - \lambda_i}{p_1}, \qquad \lambda_i = (\xi_0 - \xi_1)^{-1}(\xi'_i - \xi_1) \qquad (i = 0, 1).$$

Sous les hypothèses de (6), *on a identité dans* (7).

Soient B_0, B_1; C_0, C_1 d'autres couples d'espaces de Banach, avec des propriétés analogues au couple A_0, A_1; on suppose $A_0 \subset A_1$, $B_0 \subset B_1$, $C_0 \subset C_1$; soit Q une application bilinéaire continue de $A_i \times B_i \to C_i$, $i = 0, 1$.

Alors Q *est une application bilinéaire continue de*

$$S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) \times S(q_0, \xi_0, B_0; q_1, \xi_1, B_1) \to S(r_0, \xi_0, C_0; r_1, \xi_1, C_1), \ \frac{1}{r_i} = \frac{1}{p_i} + \frac{1}{q_i} - 1$$

(≥ 0 par hypothèse).

Signalons également : si $A_0 \subset A_1$, l'injection de A_0 dans A_1 étant compacte, alors l'injection de $S(\infty, \xi_0, A_0; \infty, \xi_1, A_1)$ dans A_1 est compacte.

3. Si l'on introduit

$$F(\xi + i\eta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp([\xi_0 + (\xi_1 - \xi_0)(\xi + i\eta)]t)\, u(t)\, dt,$$

on définit une fonction holomorphe dans la bande $0 < \xi < 1$ à valeurs dans $A_0 + A_1$, à croissance lente sur les verticales, telle que

$$(8) \qquad F(0 + i\eta) \in \mathcal{F} L^{p_0}(A_0), \qquad F(1 + i\eta) \in \mathcal{F} L^{p_1}(A_1) \quad (^6)$$

et alors (i) équivaut à

$$(\text{iv}) \qquad a = F\left(\frac{\xi_0}{\xi_0 - \xi_1}\right).$$

Si l'on remplace $\mathcal{F} L^{p_i}(A_i)$ par l'espace des fonctions continues et bornées, on obtient des espaces de (7), (8); si l'on remplace $\mathcal{F} L^{p_i}(A_i)$ par $L^{p_i}(A_i)$, on obtient des espaces de (7).

On peut ainsi obtenir des *relations d'inclusion entre tous ces espaces*, relations précisant les résultats dans ce sens de (3).

4. On peut remplacer $\exp(t\xi_i)$ par $\exp \omega_i(t)$, $\omega_i(t)$ étant continue, sous-additive :

$$\omega_i(t_1 + t_2) \leqq \omega_i(t_1) + \omega_i(t_2), \qquad t^{-1}\omega_0(t) \geqq c_0 > 0, \qquad t^{-1}\omega_1(t) \leqq -C_1 < 0.$$

5. Tous les espaces introduits ont la propriété d'interpolation par rapport aux applications linéaires [*cf.*, outre les articles déjà cités, (9), (10)].

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) C'est là une variante d'espaces introduits dans J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2104 (point 2); C. FOIAS-J.-L. LIONS, *Acta Szeged*, 1961; *Séminaire Schwartz*, 1961.

(2) J.-L. LIONS, *Math. Scand.*, 9, 1961.

(3) J.-L. LIONS, *J. Rat. Mech. and Analysis*, à paraître novembre 1962.

(4) J.-L. LIONS, *Annali Scuola Norm. Pisa*, 13, 1959, p. 389-403.

(5) J. PEETRE, *Kungl. Fysiogr. Sällsk. i Lund Förh*, 30, 1960, p. 47-50.

(6) $\mathcal{F} L^p(X)$ = espace transformé de Fourier de $L^p(X)$.

(7) A.-P. CALDÉRON, *Congrès Varsovie*, octobre 1960.

(8) J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1853.

(9) E. GAGLIARDO, *Ricerche di Mat.*, 9, 1960, p. 58-81.

(10) S.-G. KREIN, *Doklady Akad. Nauk*, 130, 1960, p. 491-496; 132, 1960, p. 510-513.

AÉRODYNAMIQUE. — *Principe d'obtention de jets moléculaires à très grandes vitesses.* Note de M. **Marcel Devienne**, présentée par M. Henri Moureu.

Pour étudier les interactions entre les molécules animées de grandes vitesses et les surfaces dans un gaz très raréfié, on ne peut s'adresser à un jet moléculaire classique dont la source est portée à une température élevée. En effet, dans le cas des gaz ordinaires tels que l'oxygène et l'azote, il est impossible de dépasser de beaucoup la vitesse de 1 km/s en supposant une température de la source de l'ordre de 3 000°K, ce qui semble un maximum.

Dans le cas de l'hydrogène, on peut atteindre des vitesses supérieures, de l'ordre de 6 km/s au maximum.

Pour obtenir des vitesses cosmiques, c'est-à-dire des vitesses supérieures à 20 km/s, ordre de grandeur de la vitesse du déplacement de la Terre sur son orbite, il faudrait atteindre des températures beaucoup plus élevées qui seraient, dans le cas de l'azote ou de l'oxygène, voisines d'un million de degrés absolus, et dans le cas de l'hydrogène, de l'ordre de 30 000°K.

En dehors de l'intérêt théorique considérable qui réside, en particulier, dans l'étude expérimentale des échanges de quantités de mouvement ou d'énergie entre des molécules et des surfaces à une vitesse très grande, des problèmes expérimentaux se posent en vue de l'étude des phénomènes dont les engins spaciaux sont susceptibles d'être le siège.

Pour obtenir des jets moléculaires à très grande vitesse, deux procédés pouvaient s'envisager *a priori*. Le premier consistait à produire des échanges de charge ou de quantité de mouvement entre un faisceau d'ions possédant une vitesse déterminée et des molécules neutres. Il semblait d'autre part, possible de neutraliser un faisceau d'ions possédant une certaine vitesse, par un faisceau d'électrons de faible vitesse.

Sans abandonner complètement l'idée d'utiliser le second procédé dans le futur, nous avons préféré employer, dans l'immédiat, le premier qui semble donner des résultats particulièrement intéressants.

On produit les échanges de charge ou de quantité de mouvement entre un faisceau d'ions argon porteurs d'une seule charge, et des atomes neutres d'argon. La réaction d'échange de charge ou de quantités de mouvement peut se formuler de la façon suivante :

$$\vec{A}_{+} + A \rightarrow \vec{A} + A_{+}.$$

Dans cette expression, la flèche située au-dessus du symbole des particules indique que la vitesse est très grande.

En réalité, la section efficace pour les échanges de charge étant nettement supérieure à la section efficace des chocs ions, molécules, nous avons surtout des échanges de charge qui se produisent entre les molécules et les ions argon.

L'appareil qui est basé sur ce principe, et que nous avons baptisé « canon moléculaire » ou encore si l'on préfère « soufflerie cosmique », comprend de nombreux dispositifs destinés à obtenir un faisceau suffisamment intense et suffisamment étendu de molécules rapides.

Nous nous sommes proposé, en effet, d'obtenir un jet moléculaire rapide pouvant avoir des vitesses variables comprises entre 10 km/s et une centaine de kilomètres par seconde.

Pour pouvoir étudier les phénomènes d'interaction d'un tel jet moléculaire avec une surface ayant une forme déterminée, il nous a semblé *a priori* nécessaire d'avoir un diamètre du faisceau égal à 2 cm.

Nous décrirons complètement l'appareil que nous avons réalisé dans une prochaine Note. Indiquons seulement ici que nous produisons l'échange de charge ou de quantité de mouvement, entre un faisceau d'ions accéléré à la tension souhaitée et un faisceau moléculaire lent sortant d'une tuyère hypersonique, dans l'appareil où règne une pression très basse, de l'ordre du millième de micron de mercure.

Il était possible de faire passer le faisceau d'ions dans une chambre contenant de l'argon neutre sous une pression relativement faible. Ce dispositif avait, *a priori*, l'inconvénient d'augmenter la pression très basse qui doit régner dans l'appareil en vue d'éviter des perturbations ultérieures et d'accroître également la dispersion des vitesses des molécules rapides.

C'est pour cette raison que nous avons utilisé deux faisceaux croisés perpendiculaires l'un à l'autre.

(*Laboratoire Méditerranéen de Recherches thermodynamiques, 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice.*)

HYDRAULIQUE. — *Discussion à propos des différentes formes que peut prendre la ligne d'eau à l'intérieur d'une digue perméable munie d'un tapis filtrant.* Note (*) de M. **Pierre Guével**, transmise par M. Léopold Escande.

Étant donnée une digue en terre dont l'inclinaison β du parement amont est fixée, l'existence d'un point d'inflexion sur la ligne d'eau est liée à la valeur du rapport L/H; L désignant la longueur du substratum imperméable précédant le filtre, H la charge amont.

Falkovitch a traité analytiquement le problème de la filtration à travers une digue en terre équipée d'un tapis filtrant, en admettant *a priori* qu'il existe un point d'inflexion I sur la ligne d'eau BC (*fig.* 1 *a*). Nous nous proposons ici de discuter les conditions d'existence de ce point d'inflexion et, par là même, de donner les conditions de validité de la solution fournie par Falkovitch.

A cet effet, nous avons dessiné, dans le plan $\mathcal{W} = dz/d\zeta$, l'hodographe de l'écoulement représenté sur la figure 1 *a*. On y voit que la présence du point d'inflexion I entraîne obligatoirement l'existence d'un point anguleux I' situé sur la ligne de courant ψ_1 du plan $\mathcal{W}$ (*fig.* 1 *b*). Sur la portion B'I' cette ligne de courant est alors parcourue dans les deux sens. La longueur du segment B'I' n'est d'ailleurs pas liée d'une manière simple aux données du problème; la forme géométrique du domaine (Ω') du plan $\mathcal{W}$ n'est donc pas entièrement fixée *a priori*. Par contre, les paramètres cinématiques φ_1 et φ_0 de l'écoulement du plan $\mathcal{W}$ sont immédiatement connus; on a en effet

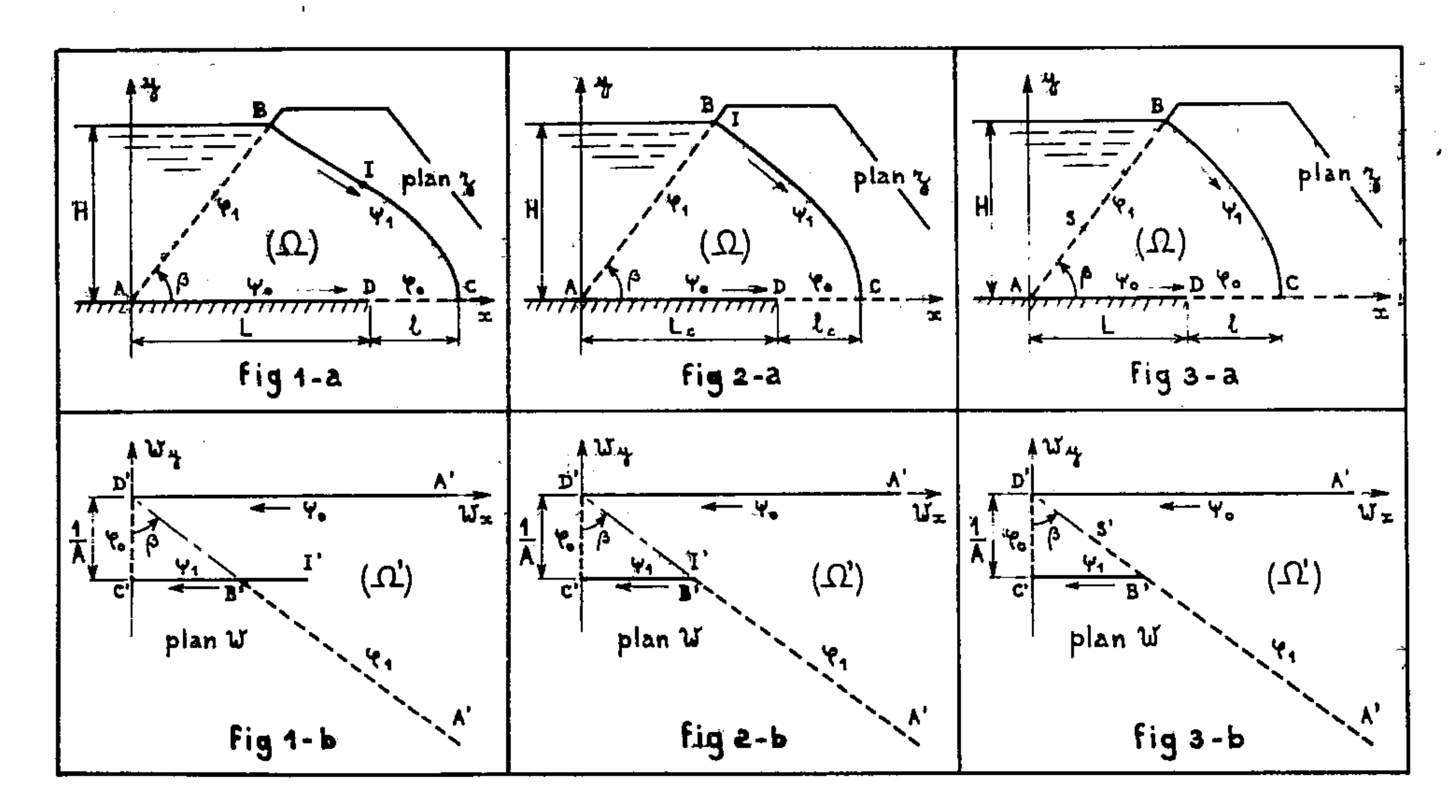
$$\varphi_1 = -AH, \qquad \varphi_0 = 0,$$

A désignant le coefficient de perméabilité du matériau constituant la digue.

Imaginons maintenant qu'on diminue la longueur L, la charge H ainsi que l'inclinaison β du parement amont de la digue restant inchangées. Il est bien évident qu'en agissant ainsi, on augmente le débit de fuite q traversant la digue. Il en est de même, par suite, du débit correspondant à l'écoulement du plan $\mathcal{W}$, puisque celui-ci est un invariant dans la transformation par hodographe.

Or, dans le plan $\mathcal{W}$, une modification du débit ne peut se traduire que par une modification du seul paramètre dont la valeur n'est pas fixée : la longueur B'I'. Enfin, en remarquant que cette portion B'I' de la ligne de courant ψ_1 joue le rôle d'un écran entre les équipotentielles φ_1 et φ_0, on peut même affirmer que sa longueur diminue lorsque le débit augmente. La longueur du saillant B'I' caractérisant le mouvement du plan $\mathcal{W}$ varie donc dans le même sens que la longueur L du substratum imperméable; mais ces deux longueurs ne s'annulent pas simultanément. L'examen de la figure 2 *b* montre, en effet, que pour B'I' = 0, le débit q conserve une

valeur finie et qu'ainsi, la longueur du substratum imperméable a une valeur L_c différente de zéro. A ce moment-là le point d'inflexion I est venu se confondre avec le point B (*fig.* 2 *a*). Cette valeur L_c marque la limite inférieure de L en deçà de laquelle on se trouve bien obligé de renoncer



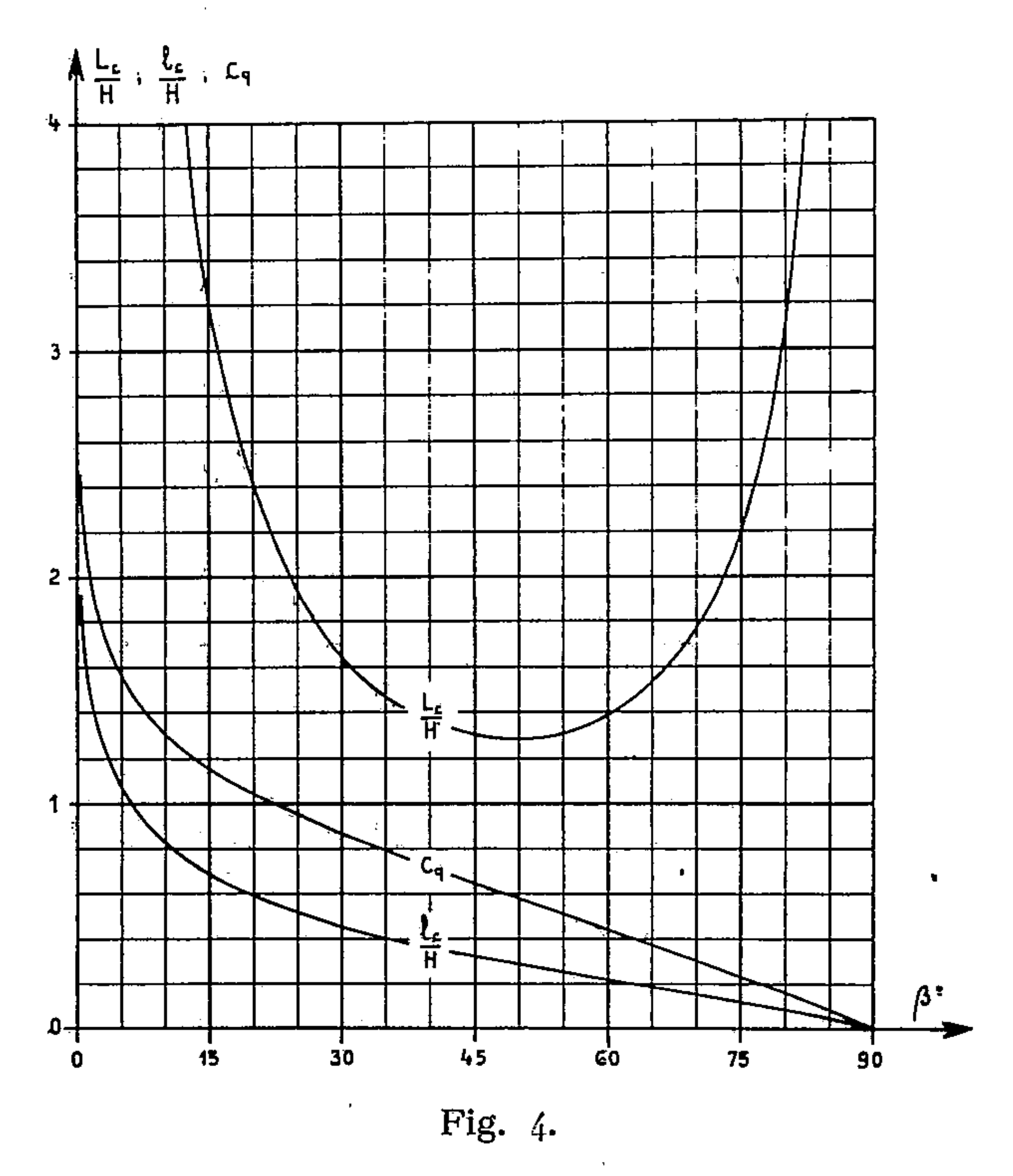


Fig. 4.

à la disposition de la figure 1 *b*. Pour $L < L_c$, cette disposition doit être remplacée par celle de la figure 3 *b*, la seule qui soit compatible avec le fait que le débit q doit tendre vers l'infini quand L tend vers zéro. La frontière du domaine (Ω') du plan $\mathcal{W}$ présente encore un point anguleux S',

mais il est maintenant situé sur l'équipotentielle φ_1. La longueur du segment B'S', évidemment liée à la valeur du débit q, est donc une fonction de la longueur L du substratum imperméable : quand L diminue, q, et par conséquent B'S', augmentent. Ainsi, pour $L < L_c$, la surface libre BC ne présente plus d'inflexion : sa concavité est alors constamment tournée vers le bas (*fig.* 3 *a*). Par contre, il existe, sur le parement amont de la digue, un point S pour lequel la vitesse est maximale.

Dans le but d'établir la loi donnant les variations du critère L_c en fonction de l'angle β, nous avons poursuivi l'étude de l'écoulement correspondant au cas limite où le point I vient se confondre avec le point B.

Nous avons trouvé

$$\frac{L_c}{H} = \frac{1}{F(k)} \frac{\int_0^{F(k)} \mu\, sn^{-m}(\mu;\, k)\, d\mu}{\int_0^{F(k')} dn^m(\mu;\, k')\, d\mu}, \tag{1}$$

avec

$$m = 2\left(1 - \frac{\beta}{\pi}\right); \tag{2}$$

$F(k)$ désignant l'intégrale elliptique complète de première espèce ayant pour module : $k = \sin\theta$, θ étant un angle lié à la pente β du parement amont par l'équation

$$\int_0^{F(k)} sn^m(\mu;\, k)\, d\mu = \operatorname{tg}\beta \sin^{-m}\theta \int_0^{F(k')} dn^m(\mu;\, k')\, d\mu \tag{3}$$

dans laquelle $k' = \cos\theta$ est le module complémentaire de k.

Quant à la longueur correspondante l_c du filtre, elle est telle que

$$\frac{l_c}{H} = \frac{F(k')}{F(k)} - \frac{1}{F(k)} \frac{\int_0^{F(k')} \mu\, dn^m(\mu;\, k')\, d\mu}{\int_0^{F(k')} dn^m(\mu;\, k')\, d\mu}. \tag{4}$$

Enfin, le coefficient de débit correspondant a pour expression

$$(C_q)_c = \frac{F(k')}{F(k)}. \tag{5}$$

Les formules (1), (4) et (5) nous ont permis d'étudier les variations de L_c/H, l_c/H et $(C_q)_c$ en fonction de l'angle β. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 4.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

HYDRAULIQUE. — *Contribution à l'étude numérique des coups de bélier dans les réseaux de conduites.* Note de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans le calcul numérique des surpressions dues aux coups de bélier, l'emploi des fonctions d'onde F et Φ conduit à des formules de récurrence très simples et de caractère très général, qui se prêtent à la rédaction automatique du programme par la machine elle-même.

Dans un réseau de conduite, considérons un tronçon à caractéristique unique repéré par l'indice i. Soient les notations :

Y_i, la surpression en un point du tronçon, comptée en mètres d'eau;

V_i, la vitesse des molécules d'eau;

a_i, la célérité des ondes;

t, le temps;

x_i, l'élongation repérant la position d'une section comptée positivement à partir de l'extrémité amont du tronçon.

La théorie classique conduit aux expressions générales suivantes de la surpression Y_i et du débit Q_i dans une section du tronçon de conduite :

$$Y_i = F_i\left(t - \frac{x_i}{a_i}\right) + \Phi_i\left(t + \frac{x_i}{a_i}\right),$$

$$Q_i = S_i V_i = Q_{0,i} + g\frac{S_i}{a_i}\left[F_i\left(t - \frac{x_i}{a_i}\right) - \Phi_i\left(t + \frac{x_i}{a_i}\right)\right].$$

Les fonctions F_i et Φ_i sont déterminées par les conditions aux limites et les conditions initiales.

Pour obtenir une plus grande généralité, utilisons des valeurs réduites. Prenons comme grandeurs de référence le débit en régime permanent dans un tronçon et la surpression correspondant à la coupure brusque de ce débit dans le même tronçon.

Soient $Q_{0,0}$ et $(a_0\, Q_{0,0}/g\, S_0)$.

Il vient en distinguant par des lettres minuscules les valeurs relatives,

$$y_i = f_i\left(t - \frac{x_i}{a_i}\right) + \varphi_i\left(t + \frac{x_i}{a_i}\right),$$

$$q_i = q_{0,i} + \frac{1}{Q_{0,0}}\,\frac{gS_i}{a_i}\,\frac{a_0 Q_{0,0}}{gS_0}\left[f_i\left(t - \frac{x_i}{a_i}\right) - \varphi_i\left(t + \frac{x_i}{a_i}\right)\right]$$

ou, en posant $m_i = (S_i/a_i)/(S_0/a_0)$ et $t_i = x_i/a_i$:

$$y = f_i(t - t_i) + \varphi_i(t + t_i),$$

$$q = q_{0,i} + m_i[f_i(t - t_i) - \varphi(t + t_i)].$$

La détermination de y et q est faite par l'intermédiaire des fonction f et φ.

Dans le cas très fréquent de réseau sans lois particulières aux nœuds, le calcul des f et q est effectué suivant des formules de récurrence très simples.

Considérons par exemple un point de bifurcation, lieu de rencontre de deux tronçons amont 1 et 2 et point de départ de deux tronçons aval 3 et 4.

L'égalité des surpressions au nœud se traduit par

$$y_i(t)=f_1(t-t_1)+\varphi_1(t+t_1)=f_2(t-t_2)+\varphi_2(t+t_2)=f_3(t)+\varphi_3(t)=f_4(t)+\varphi_4(t).$$

L'équation de continuité entraîne

$$m_1[f_1(t-t_1)-\varphi_1(t+t_1)]+m_2[f_2(t-t_2)]-\varphi_2(t+t_2)]$$
$$=m_3[f_3(t)-\varphi_3(t)]+m_4[f_4(t)+\varphi_4(t)]+q_j;$$

q_j étant le débit d'apport ou de fuite au nœud considéré; les inconnues sont $\varphi_1(t+t_1)$, $\varphi_2(t+t_2)$, $f_3(t)$ et $f_4(t)$.

Le système ci-dessus peut encore s'écrire sous forme matricielle

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ m_1 & m_2 & m_3 & m_4 & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ f_3 \\ f_4 \\ Y \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -f_1 \\ -f_2 \\ -\varphi_3 \\ -\varphi_4 \\ m_1f_1+m_2f_2+m_3\varphi_3+m_4\varphi_4+q_j \end{vmatrix}.$$

Le déterminant principal Δ a pour valeur

$$\Delta=m_1+m_2+m_3+m_4.$$

L'expression de y présente aussi une forme symétrique :

$$y(t)=\frac{2}{\Delta}\Big[m_1f_1(t-t_1)+m_2f_2(t-t_2)+m_3\varphi_3(t)+m_4\varphi_4(t)\Big]+q_j.$$

D'où l'on déduit immédiatement après translation suivant t les valeurs des fonctions inconnues.

Par exemple :

$$\varphi_1(t)=y(t-t_1)-f_1(t-2t_1).$$

La généralisation de ces formules de récurrence à un nombre quelconque de branchements, amont ou aval, est évidente.

L'écriture explicite des formules donnant les fonctions φ_1, φ_2, f_3 et f_4 n'ajoute rien à la commodité du calcul, elle permet seulement de retrouver rapidement les valeurs des ondes transmises et réfléchies dans le cas de deux tronçons en série ou celui du point triple.

La considération des lois plus complexes aux nœuds peut être introduite sans grande complication dans l'écriture matricielle.

Pratiquement dans l'organisation du calcul on prévoit la conservation en mémoire des fonctions f et φ pour chaque tronçon et de la surpression y pour chaque nœud.

Suivant la morphologie du système de conduites, il est possible de modifier l'organisation du calcul mais, vu le caractère très général des formules de récurrence, on peut envisager la rédaction automatique du programme par la machine elle-même.

Le programme générateur évidemment dépend très étroitement de la machine et du code utilisés. Dans le principe de construction des instructions, nous avons choisi de numéroter chaque tronçon du réseau et d'attacher à chaque nœud une matrice qui indique la nature des tronçons aboutissant au nœud considéré.

Suivant la méthode exposée ci-dessus, nous avons effectué des études systématiques de conduites à trois caractéristiques et de bifurcations. Les résultats obtenus feront l'objet de Communications différentes.

(1) L. ESCANDE, *Hydraulique générale*, II, p. 248 et 296.
(2) CH. DUBIN, *La Houille blanche*, n° B, 1956, p. 539.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur l'observation de certains dommages périodiques causés aux surfaces par le frottement, et leur interprétation.* Note (*) de M. **Robert Courtel**, présentée par M. Maurice Roy.

On a examiné, à l'aide du dispositif de microscopie en contraste interférentiel Nomarski, les dommages causés à des surfaces polies de laiton α et d'inox par l'extrémité arrondie de tiges métalliques glissant sur elles à des vitesses de quelques centimètres par seconde. A côté du glissement régulier et du phénomène banal de broutement, on a observé les marques laissées par les régimes d'oscillations auto-entretenues de la tige à ses fréquences propres. Ces vibrations peuvent avoir, selon les cas, le caractère transversal (propagation d'ondes de flexion) aussi bien que longitudinal (propagation d'ondes de compression). On émet l'hypothèse qu'il existe à la base de ces différents phénomènes un mécanisme commun dans lequel le bourrelet frontal, formé devant le frotteur, au départ comme au cours du mouvement, joue le rôle essentiel.

1. On a fait frotter, en atmosphère ambiante ordinaire, sur des plaques de laiton α et d'acier inoxydable polycristallins, préalablement polies avec soin et nettoyées aux solvants, la pointe arrondie de tiges métalliques serrées par un collier en leur milieu, ou tenues à la main, ce qui revient à les appuyer en deux ou trois points. On a utilisé aussi des billes de diverses matières, portées par des tiges tenues de même façon. Suivant les cas, la plaque ou la tige était mobile, entraînée à la vitesse voulue entre 1 et 36 cm/s grâce à un « manège » très simple. Après les expériences, on examinait les surfaces par le moyen puissant et très commode que constitue le dispositif de microscopie en contraste interférentiel de Nomarski. Celui-ci, on le sait, est capable de déceler des différences de niveau aussi faibles que 15 Å dans les meilleures conditions.

2. On a varié les conditions particulières d'inclinaison de la tige par rapport à la normale à la surface (zéro à quelques degrés), de charge et de vitesse de déplacement. On a obtenu, à côté du phénomène de glissement régulier et continu, la trace d'un ensemble assez complexe de phénomènes vibratoires qu'on a pu analyser en mesurant les marques laissées sur la surface métallique, compte tenu de la vitesse de déplacement relatif du frotteur.

On a constaté que les principaux modes de vibration longitudinale ou transversale de la tige pouvaient être excités et entretenus de façon plus ou moins indépendante par le frottement dans ces conditions. Sans entrer dans le détail de l'étude, qui sera présenté ailleurs, on donne (*fig.* 1 et 2) l'aspect de certains phénomènes caractéristiques observés.

La figure 1 représente, enregistrées successivement à la vitesse de 14 cm/s sur du laiton α recuit et poli électrolytiquement, deux traces distinctes partiellement superposées, représentant les marques imprimées (*en haut*) par des vibrations transversales de la tige (N'_3 mesuré : 8 750; N_3 calculé : 9 300), et (*en bas*) par des vibrations longitudinales (N'_4 mesuré : 35 000; N_4 calculé : 34 200).

La figure 2, prise à fort grossissement, met en évidence la disposition des lignes de glissement qui accompagnent généralement les phénomènes vibratoires sur le laiton α recuit lorsque la périodicité superficielle avoisine 4 ou 5 μ; cette périodicité particulière a toujours été observée pour les vibrations correspondant à la propagation d'ondes de compression

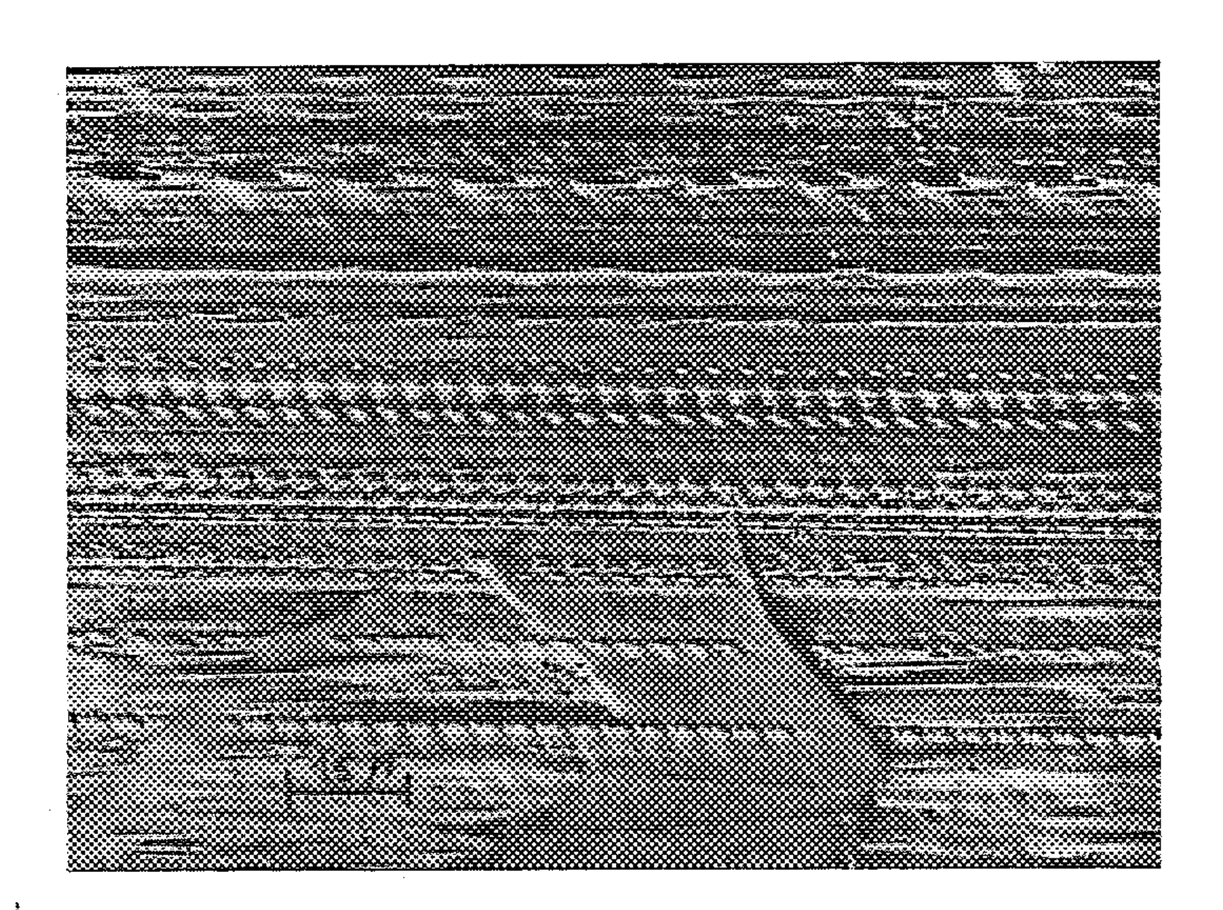


Fig. 1.

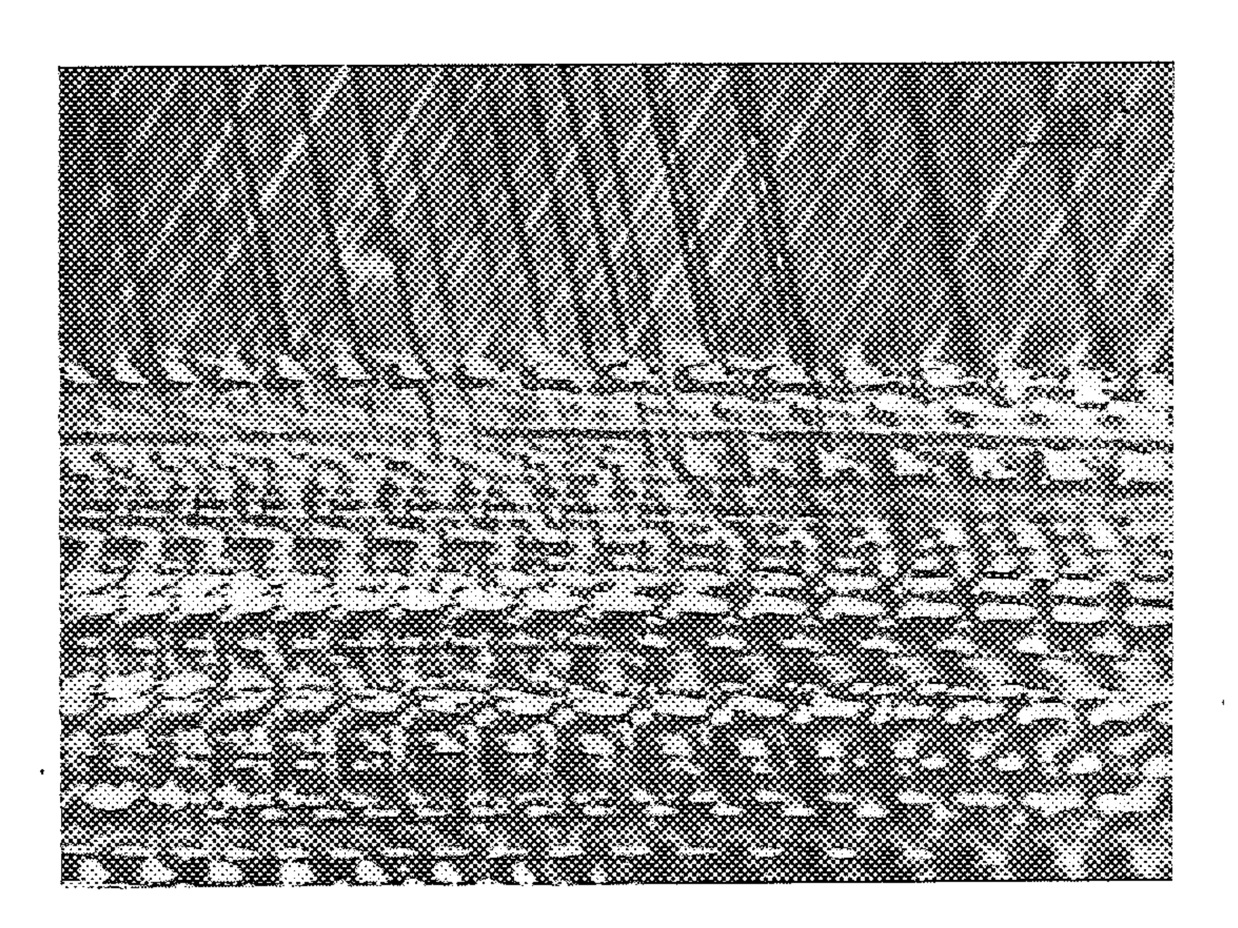


Fig. 2.

dans la tige; on l'obtient aussi pour les vibrations de flexion excitées à une vitesse de déplacement du frotteur de 3,8 cm/s par exemple; on note alors la présence sur la plaque d'une structure très semblable à celle de la figure 2. Tout se passe comme si des obstacles, peut-être constitués par des lignes de glissement assez régulièrement disposées devant le frot-

teur (*fig.* 3) quelle que soit l'orientation des grains cristallins successifs, étaient franchis, dans un cas comme à « saute-mouton », dans l'autre à l'image d'une course de haies.

3. Les faits observés au cours de cette étude, et tout particulièrement ceux qui viennent d'être présentés, sont aisément interprétables comme dérivant d'un mécanisme commun si l'on prend en considération le rôle du bourrelet frontal, dû à l'accumulation de matière qui se produit devant

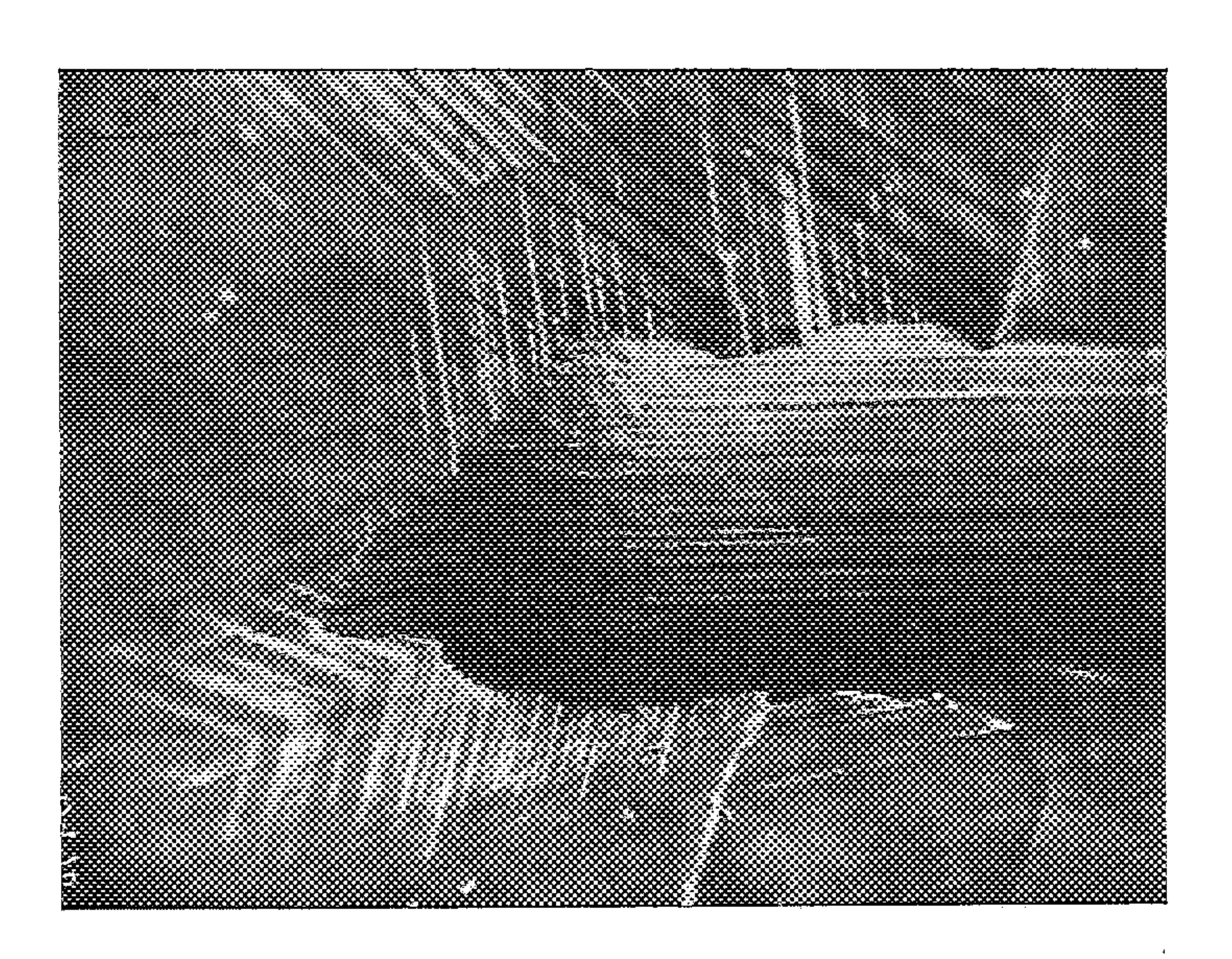


Fig. 3. — Fin d'une trace de glissement sur du laiton α polycristallin.

le frotteur sous l'influence de la force tangentielle associée à l'adhésion, aussi bien au départ comme aboutissement du mouvement préliminaire, qu'au cours du mouvement. Ce bourrelet, dont l'existence et dans certains cas la structure propre ont pu être mises en évidence par les moyens optiques dont nous disposons (*fig.* 3), présente l'intérêt supplémentaire d'être le point de départ probable de l'usure, tant sous sa forme adhésive (et peut-être abrasive) que par efforts alternés en surface. En fait, il est susceptible de faciliter l'interprétation d'un nombre considérable de faits connus dans le domaine du frottement et de la lubrification et d'en faire prévoir de nouveaux.

Une telle conclusion débordant largement le cadre de l'analyse des phénomènes périodiques décrits ici nous nous proposons de la développer dans une prochaine publication.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(*Laboratoire du C. N. R. S., Bellevue.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'effet gravitationnel de spin sur la particule de spin zéro.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

A la suite de notre « hypothèse de l'effet inertial de spin » ([1]), qui est susceptible d'une vérification expérimentale ([2]), nous avons proposé une « hypothèse de l'effet gravitationnel de spin » ([3]), qui est en relation ([4]), ([5]) avec une conclusion de Sciama ([6]), bien qu'il y ait divergence entre Sciama et nous touchant l'interprétation physique. Nous présentons ici un nouvel argument, à notre sens très fort, en faveur de notre version de « l'hypothèse de l'effet gravitationnel de spin ».

L'équation d'onde de la particule à spin dans un potentiel gravitationnel $\delta^{ij} + h^{ij}$ à l'approximation linéaire s'écrit, sans ambiguïté dans le cas symétrique ($i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; $x^4 = ict$),

$$\{ a_i(\partial^i + h^{ij}\partial_j) + k(1+h) \} \psi = 0, \qquad h \equiv h_i^i; \tag{1}$$

a_i, matrices de spin; k, fréquence propre des ondes. Par analogie avec le cas de l'interaction électromagnétique, $h^{ij}\partial_j$ représente l'impulsion-énergie potentielle, ∂^i l'impulsion-énergie totale, $\partial^i + h^{ij}\partial_j$, l'impulsion-énergie propre ou cinétique ([7]).

En théorie des effets gravitationnels de spin ([1]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]) le tenseur h^{ij} doit être pris asymétrique, d'où suit une ambiguïté touchant la contraction des indices i et j; la décision, en soi arbitraire, ne l'est plus s'il s'agit d'assurer la concordance avec des hypothèses déjà faites, comme c'est le cas en ce qui nous concerne.

Afin d'étudier l'effet gravitationnel de spin sur une particule d'épreuve sans spin, explicitons les conséquences de l'équation (1) généralisée au cas asymétrique, sous les deux restrictions que : 1° les a_i sont les matrices de rang 5 de Petiau-Kemmer; 2° le tenseur h^{ij} sera purement antisymétrique. Un double signe rendra provisoirement compte des deux conventions possibles.

Les quatre premières équations de Petiau-Kemmer s'écrivent alors, avec $\psi_5 = \psi$,

$$(\partial^i \pm h^{ij}\partial_j)\psi + k\psi^i = 0, \tag{2}$$

et la cinquième :

$$(\partial^i \pm h^{ij}\partial_j)\psi_i + k\psi = 0. \tag{3}$$

Étudions ces équations en supposant que le tenseur h^{ij} est un infiniment petit du premier ordre ainsi que ses dérivées.

L'équation (2) montre que le quadrivecteur ψ^i ne diffère d'un gradient que par des termes du premier ordre. Dans (3), le rotationnel de ce quadri-

vecteur multiplie $h^{\overset{ij}{\vee}}$: le terme d'interaction dans (3) est donc du second ordre. A l'approximation du premier ordre, les (2) et (3) se récrivent donc

$$(4) \qquad - k\psi^i = \left(\partial^i \pm h^{\overset{ij}{\vee}} \partial_j\right)\psi,$$

$$(5) \qquad \partial_i \psi^i + k\psi = 0.$$

Compte tenu de la conséquence

$$(6) \qquad \partial_j h^{ij} = \partial_j h^{ji} = 0$$

des équations de génération du champ gravitationnel asymétrique

$$(7) \qquad \Box\, h^{ij} = 2\chi T^{ij}, \qquad \partial_j T^{ij} = \partial_j T^{ji} = 0,$$

les (4) et (5) admettent alors comme solutions les ondes planes monochromatiques

$$(8) \qquad \psi = \psi_0\, e^{ik^j x_j}, \qquad k^j = \text{Cte},$$

$$(9) \qquad - k\psi^i = i(k^i \pm h^{\overset{ij}{\vee}} k_j)\,\psi,$$

$$(10) \qquad k_i k^i + k^2 = 0.$$

Toujours par analogie avec le cas de l'interaction électromagnétique, $h^{\overset{ij}{\vee}} k_j$ représente dans ces formules l'impulsion-énergie potentielle et k^i l'impulsion-énergie totale; donc (et c'est le nœud de notre argumentation) $k^i \pm h^{\overset{ij}{\vee}} k_j$ *représente l'impulsion-énergie cinétique ou propre.*

D'un point à l'autre de l'espace-temps, l'impulsion-énergie cinétique ou propre

$$(11) \qquad l^i = k^i \pm h^{\overset{ij}{\vee}} k_j$$

varie donc suivant la loi d'un effet inertial ordinaire et de Coriolis combinés

$$(12) \qquad \delta l^i = \pm k_j\, \delta h^{\overset{ij}{\vee}}.$$

C'est là très exactement, en module, notre [3], [4] formule de l'effet gravitationnel de spin. En prenant dans (12) et les formules précédentes le signe —, on réalise l'accord avec nos précédentes conventions.

Revenant à l'équation (1), on voit que l'écriture de sa généralisation asymétrique qui sera en accord avec nos autres écrits est

$$(13) \qquad \{ a_j (\delta^{ij} + h^{ij})\, \partial_i + k(1 + h) \}\, \psi = 0.$$

Quoi qu'il en soit de notre postulat de l'effet gravitationnel de spin, le précédent calcul implique un argument très fort contre la théorie unitaire du type Einstein-Schrödinger. Si, en effet, le tenseur métrique généralisé g_{ij} devait décrire par sa partie antisymétrique les effets du champ électromagnétique, cela se lirait « automatiquement » sur l'équation (13). Or, il est au contraire certain que les termes en $h^{\overset{ij}{\vee}}$ n'y décrivent *pas* les effets électromagnétiques; ceux-ci, en effet, sont à décrire par les termes en $a_i A^i$ bien connus; incidemment, on voit reparaître ici le « décalage » entre champs et potentiels qui est peut-être le vice essentiel de ce type de théorie unitaire.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 904; *J. Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 118-136. Cette hypothèse d'une asymétrie du tenseur inertial des milieux doués de spin a été retrouvée indépendamment par J. Weyssenhof, *Acta Phys. Pol.*, 9, 1947, p. 26-34. L'idée d'une expérience-test a été proposée par nous *in Cahiers de Physique*, 12, 1958, p. 407-415 et 13, 1959, p. 200-208.

(2) L'expérience est actuellement montée par Ch. Goillot. Les mesures préliminaires montrent que l'expérience devrait être « cruciale ». Les résultats définitifs, quels qu'ils soient, seront publiés.

(3) O. Costa de Beauregard, *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 209-216.

(4) O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 984; la formule (14′) devrait comporter un signe — au second membre.

(5) M.-A. Tonnelat et C. Bouche, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4289.

(6) D. W. Sciama, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 54, 1958, p. 72-80.

(7) Une manière simple de s'assurer de ce point est de considérer l'équation de Klein-Gordon de la particule de spin o plongée dans un potentiel électromagnétique.

THERMODYNAMIQUE. — *Les chaleurs spécifiques des métaux de terres rares entre* 0,5 *et* 4°K. Note de MM. **Bernard Dreyfus, Bruce Bailey Goodman, Albert Lacaze** et **Gilbert Trolliet**, transmise par M. Louis Néel.

On a mesuré les chaleurs spécifiques des métaux de terres rares Pr, Ho, Er et Tm entre 0,5 et 4°K. Sauf pour Pr, qui ne semble pas être magnétiquement ordonné, les valeurs du coefficient de la chaleur spécifique hyperfine s'accordent avec celles prévues par un modèle dans lequel l'ion de terre rare se trouve dans un état de J maximal.

La chaleur spécifique d'origine hyperfine, C_h, a déjà été mise en évidence dans Tb (1), Sm (2) et Dy (3), (4). Nous l'avons mesurée pour les métaux de terres rares Pr, Ho, Er et Tm (15).

Pour tous ces métaux nous avons pu représenter C, la chaleur spécifique totale, par une expression

$$C = C_h + \gamma T + \beta T^3, \tag{1}$$

où γT est dû aux électrons de conduction et βT^3 est attribué *provisoirement* au réseau. Pour 1 mole d'un isotope de spin nucléaire I, dont les niveaux hyperfins successifs sont distants de ε,

$$\frac{C_h}{R} = \left(\frac{x}{\operatorname{sh} x}\right)^2 - \left(\frac{(2I+1)x}{\operatorname{sh}(2I+1)x}\right)^2, \qquad \text{où} \quad x = \frac{\varepsilon}{2kT}. \tag{2}$$

Les mesures faites sur l'holmium [^{165}Ho (100 %), $I = 7/2$] entre 1,4 et 4°K sont en accord avec la courbe calculée à partir des équations (1) et (2) en prenant $(\varepsilon/k) = 0{,}302 \pm 0{,}001$°K, $\gamma = 26 \pm 5$ mJ.mole^{-1}.deg^{-2} et $\beta = 1{,}3 \pm 0{,}3$ mJ.mole^{-1}.deg^{-4}. Notons que C_h représente 98 % de C à 1,4°K et encore 55 % à 4°K, que la précision sur ε est donc excellente, mais qu'en revanche γ et β sont moins bien définis. L'extrapolation de la formule conduit à C = 0,367 R à 1,000°K, en excellent accord avec la valeur C = 0,37 R de Gordon et al. (5).

Pour Pr, Er et Tm les valeurs de ε sont beaucoup plus petites, de sorte que, d'une part il était avantageux de prolonger les mesures jusqu'à 0,5°K environ, et que d'autre part, on pouvait remplacer l'équation (2) par l'approximation, valable pour $x \ll 1$,

$$C_h = \frac{I(I+1)x^2 R}{3} = AT^{-2}. \tag{3}$$

Nous avons réuni dans un tableau les valeurs des constantes A [en y ajoutant celle de Lounasmaa (6) sur Sm]; les valeurs de γ et les valeurs des températures de Debye efficaces θ_{eff}, déduites de β en ignorant les contributions magnétiques. Nous avons ajouté la température T_M de transition magnétique la plus basse. T_M est probablement une température de Curie pour Tb (7), Dy (8), Ho (9), Er (10) et Tm (11), et une température de Néel pour Nd (12) et Sm (12). Quant à Pr (13), la température indiquée

Élément.	A (mJ.mole⁻¹.deg).	γ (mJ.mole⁻¹.deg⁻²).	θ_{eff} (°K).	T_M (°K).	A_s (mJ.mole⁻¹.deg).	A_m (mJ.mol⁻¹.deg)
Pr......	35 ± 3	19,0 ± 0,5	85 ± 1	30	31,6 (*a*) 70,6 (*b*)	1 300 1 250
Nd......	-	-	-	7	8,25 (*a*) 9,65 (*e*)	16 22,2
Sm......	11 ± 2 (2) 9,23 (6)	- 9,97	- 116	14 -	6,86 (*a*)	12,85
Tb......	209 (1)	-	-	218	240 (*a*)	274
Dy......	30 ± 2 (4) 20 (3)	9,0 ± 0,3 -	207 ± 7 -	87 -	11,6 (*c*)	26,2
Ho......	3 980 ± 30	26 ± 5	114 ± 7	20	2 780 (*a*) 2 738 (*b*)	4 340 4 600
Er......	30 ± 3	13 ± 1	134 ± 10 (*)	20	8,5 (*d*) 9,77 (*a*)	19,8 20,1
Tm.....	27 ± 3	21,5 ± 0,3	127 ± 1	22	-	-

Sel dilué dans : (*a*) $LaCl_3$; (*b*) $Y(C_2H_5So_4)_3$, $9H_2O$; (*c*) $La_2Mg_3(NO_3)_{12}$, $24H_2O$; (*d*) CaF_2; (*e*) $La(NO_3)_3$, $6H_2O$. Toutes les références se trouvent dans (14).

(*) Pour ce métal l'équation (1) n'est pas valable au-dessus de 3°K environ.

correspond à une anomalie de chaleur spécifique, du type Schottky, sans influence sur les propriétés magnétiques. L'existence de ces transitions magnétiques rend plausible l'existence d'une contribution à la chaleur spécifique qu'il faudrait soustraire à βT^3. En tout état de cause nous pouvons seulement prévoir que la vraie température de Debye du réseau est supérieure à θ_{eff}. En ce qui concerne γ, on peut signaler qu'il varie notablement d'un métal à l'autre, contrairement à ce qu'on avait admis jusqu'à présent.

Dans la colonne suivante, A_s représente le coefficient de $C_s = A_s T^{-2}$, chaleur spécifique du sel (indiqué par la référence) calculé à partir de

$$\frac{C_s T^2}{R} = \frac{I(I+1)}{12}\left(\frac{hc}{k}\right)^2 (A^2 + 2B^2),$$

A et B étant les coefficients du couplage hyperfin de l'hamiltonien de spin obtenus par résonance paramagnétique. Dans l'hypothèse où le coefficient du couplage hyperfin $\overline{r^{-3}}$ est le même dans le métal que dans le sel, et où l'ion métallique est soumis, par suite des phénomènes coopératifs, à un fort champ moléculaire qui le place dans l'état $J_z = J$, on peut prévoir à partir du sel, la valeur que devrait avoir le coefficient du métal; c'est cette valeur appelée A_m qui est portée dans la dernière colonne; elle est obtenue par $A_m/A_s = 4g^2J^2/(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)$; g est le facteur de Landé de l'ion dans le niveau J, $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ sont les facteurs gyromagnétiques de la résonance paramagnétique du sel. L'accord est, en général, assez bon et justifie les hypothèses utilisées : même structure de la couche $4f$ dans le métal et le sel, existence d'un *ordre magnétique* dans le métal. Une seule exception, celle de Pr, est en accord avec les mesures magnétiques effectuées jusqu'à 1,5°K, qui montrent ce métal paramagnétique (12). Si l'ion était

parfaitement libre (sans champ cristallin) on aurait $A_m/A_s = 20/6$ nettement supérieur au rapport expérimental $A/A_s \sim 1$; le Pr est donc vraisemblablement, dans le métal, soumis à un champ cristallin, et la séparation des niveaux qui en résulte, pourrait être à l'origine de la transition observée à 30°K.

(1) N. Kurti et R. S. Safrata, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 780.
(2) B. Dreyfus, B. B. Goodman, G. Trolliet et L. Weil, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1743.
(3) J. G. Dash, R. D. Taylor et R. P. Craig, *Proc. 7th Int. Conf. Low Temp. Physics*, Toronto, 1961, p. 705.
(4) B. Dreyfus, B. B. Goodman, G. Trolliet et L. Weil, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1085.
(5) J. E. Gordon, C. W. Dempesy et T. Soller, *Phys. Rev. Letters*, 7, n° 5, A 5, septembre 1961.
(6) O. V. Lounasmaa, Communication privée.
(7) W. C. Thoburn, S. Legvold et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 56.
(8) M. K. Wilkinson, W. C. Koehler, E. O. Wollan et J. W. Cable, *J. App. Phys.*, Supplément vol. 32, 1961, p. 48 S.
(9) B. L. Rhodes, S. Legvold et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1547.
(10) J. W. Cable, E. O. Wollan, W. C. Koehler et M. K. Wilkinson, *J. App. Phys.*, Supplément vol. 32, 1961, p. 49 S.
(11) D. D. Davis et R. M. Bozorth, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1543.
(12) J. M. Lock, *Proc. Phys. Soc.*, B 70, 1957, p. 566.
(13) D. H. Parkinson, F. E. Simon et F. H. Spedding, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 207, 1951, p. 137.
(14) J. W. Orton, *Rep. on Prog. Phys.*, 22, 1959, p. 204.
(15) Les échantillons nous ont été fournis par Johnson Matthey et Cie.

(*Laboratoire de Basses Températures, Institut Fourier, Grenoble.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Transition entre le régime de luminescence et le régime d'arc.* Note (*) de Mlle Yvonne Leycuras, présentée par M. Gustave Ribaud.

Étude expérimentale du régime de luminescence et de la transition luminescence-arc en courant continu. Tentative de détermination de la durée de vie des ions.

Lorsqu'on augmente la tension d'alimentation E d'une décharge en courant continu, le régime de luminescence fait place, à partir d'une certaine tension E_t, au régime d'arc. Nous étudions ici la transition luminescence-arc en fonction des paramètres du circuit électrique dans des conditions telles qu'on peut avoir un régime luminescent pour un intervalle de tension E assez grand.

L'étude à l'oscillographe de la tension aux bornes des électrodes et du courant dans le circuit de décharge montre les oscillations de relaxation déjà rapportées (1), (2), (3) dans le régime de luminescence. Ce sont les oscillations de relaxation de la capacité répartie C du circuit, qui se charge à travers la résistance R sous la tension et se décharge dans l'intervalle des électrodes.

Nous étudions la transition luminescence-arc comme limite du régime de luminescence. Quand E augmente, toute autre condition étant égale par ailleurs, la période de relaxation diminue; elle peut varier de 100 μs environ à quelques microsecondes. Chacune des oscillations représente une décharge périodique, de période T, et que nous appellerons décharge primaire; de plus, quand E croît, le potentiel « disruptif » V_s de chaque décharge primaire décroît; la figure 1 donne par exemple les résultats obtenus entre électrodes de nickel, dans l'hélium sous 6 kg/cm² de pression, pour une capacité C de 85 pF et une résistance de 2,1 MΩ; la transition entre les deux régimes a lieu pour E = 7 950 V.

La transition luminescence-arc dépend du circuit électrique : la tension de transition E_t et la période de relaxation τ_t augmentent en même temps que la capacité C par exemple et diminuent avec la résistance R.

Dans certaines conditions, on observe un amortissement progressif des oscillations des décharges primaires quand E croît (*fig.* 2).

Nous avons montré (3) qu'on pouvait lier le régime de relaxation au régime oscillatoire des décharges primaires; la transition a lieu quand la décharge de la capacité est amortie. On doit avoir la transition luminescence-arc pour des valeurs de E d'autant plus basses qu'on introduit des résistances ρ plus élevées dans le circuit de décharge; c'est bien ce qu'on observe expérimentalement, comme le montre le tableau I correspondant à une décharge entre électrode de zinc et tungstène dans l'hélium à pression atmosphérique, avec C = 180 pF et R = 2,1 M Ω.

Tableau I.

ρ.	E_i relatif.	τ_i.
0 Ω	33	7 μs
100 Ω	21	12
10 kΩ	10	50

(Il faut remarquer que les résistances travaillent en régime haute fréquence et que par conséquent, les valeurs données ne sont pas les valeurs réelles.)

D'après ([3]) la transition dépendra aussi des électrodes, du gaz et de la pression, ces facteurs intervenant surtout dans la vitesse de désionisation

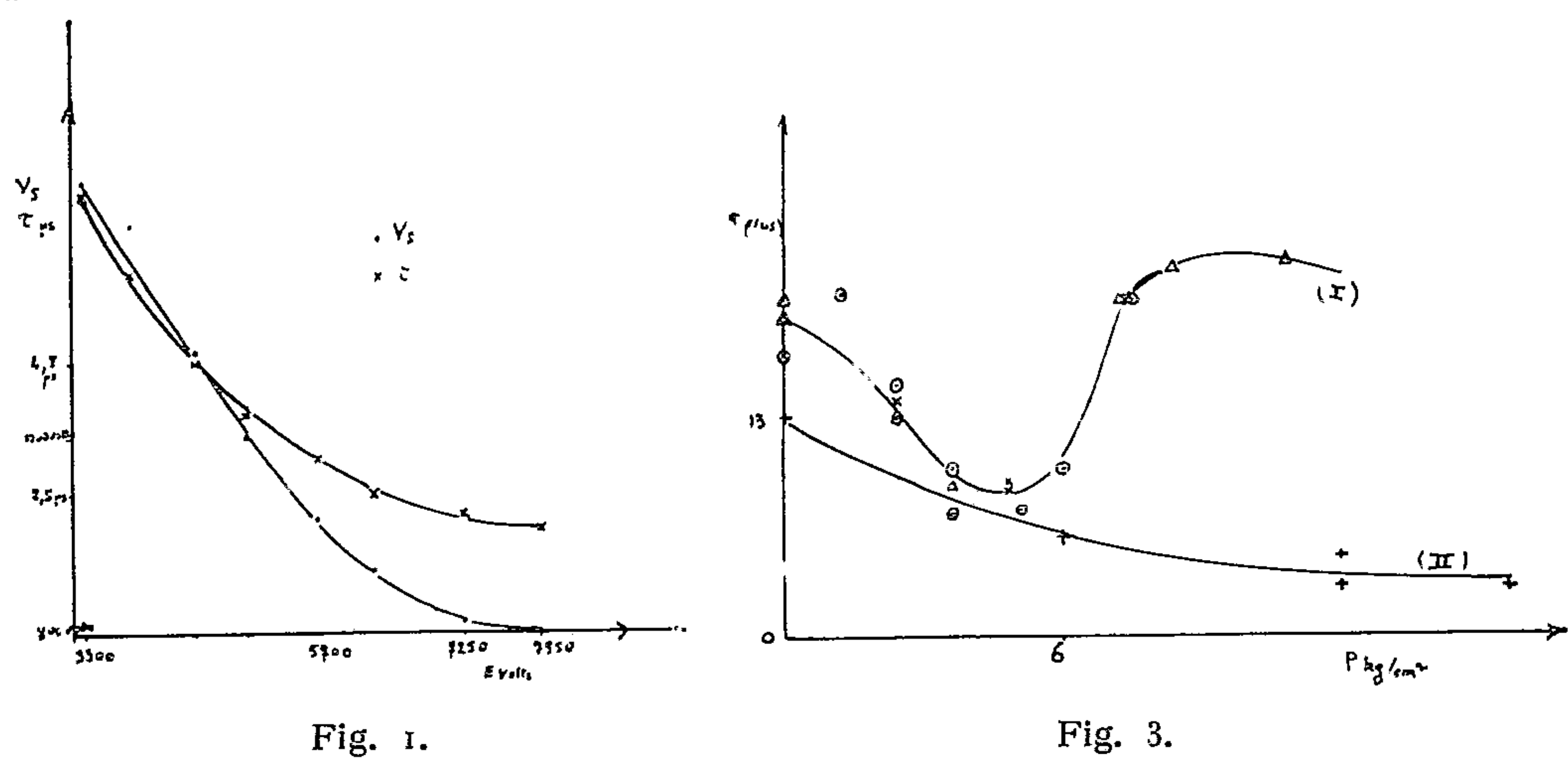


Fig. 1.

Fig. 3.

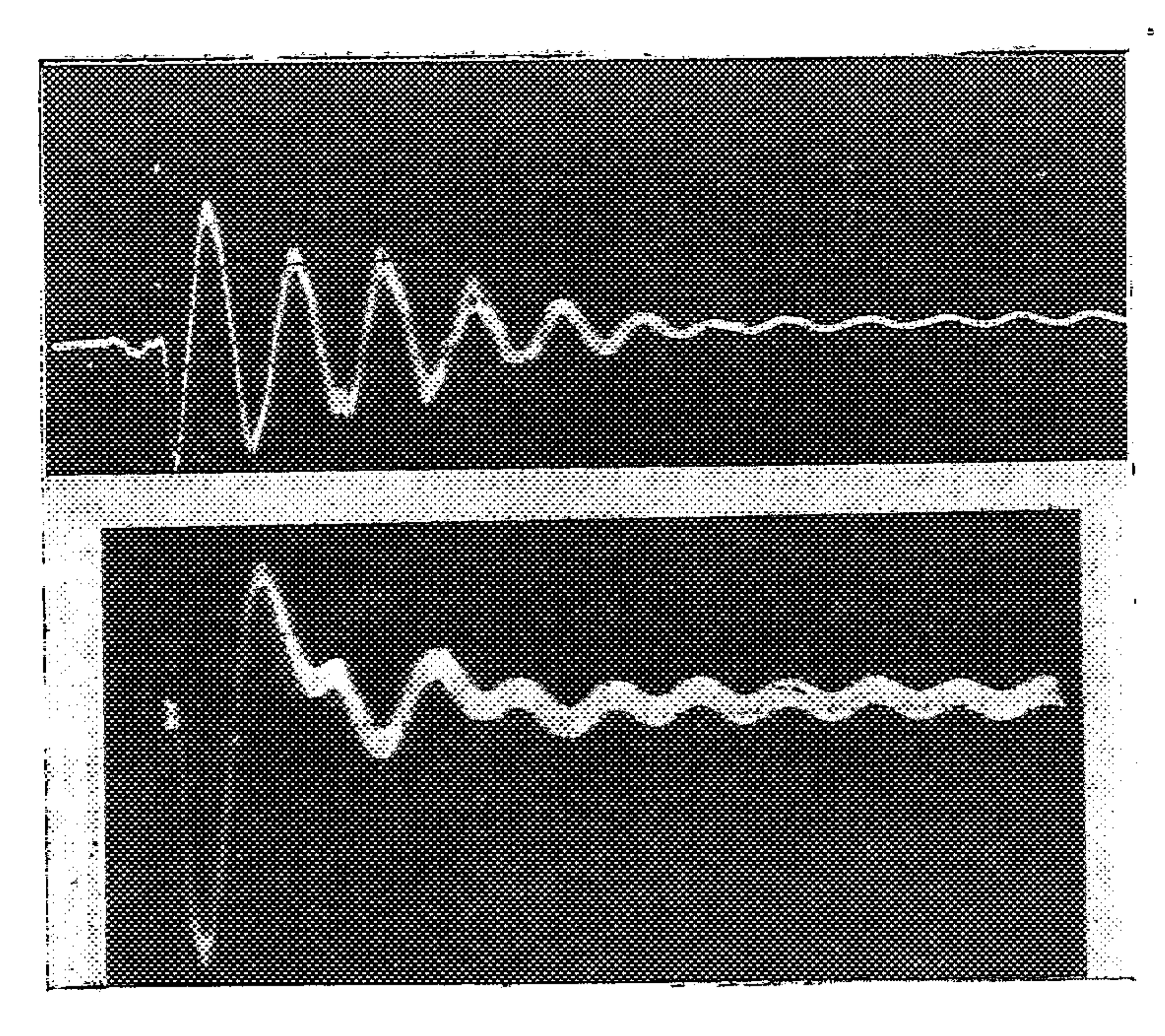


Fig. 2.

de l'intervalle des électrodes et aussi dans le potentiel disruptif V_s, donc dans l'ionisation maximale de chaque décharge primaire. C'est ainsi que pour une même période τ, la tension V_s croît avec la pression et cette même période τ correspond à des tensions E croissant avec la pression; le potentiel E_1 augmente linéairement avec la pression. La variation de τ_l en fonction de la pression est plus complexe; elle dépend de l'état de vieillissement des électrodes : la courbe I de la figure 3 a été obtenue dans l'hélium avec des électrodes d'argent relativement neuves alors que celles-ci avaient déjà fonctionné plusieurs heures avant d'obtenir la courbe II; ceci pour une capacité de 85 pF et une résistance de 2 MΩ; si l'on diminue la capacité, le minimum de la courbe I est moins accentué et se déplace vers les pressions supérieures.

Pour des temps de l'ordre de la microseconde, le principal facteur de désionisation semble être le rayonnement. On pourrait donc espérer déduire la durée de vie des ions des expériences décrites, tout au moins quand la période de relaxation limite τ_l n'est pas trop élevée. En effet, la transition a lieu quand la résistance du circuit de décharge, au moment où éclate la décharge, est égale à la résistance critique de ce circuit; il suffit donc d'opérer, par exemple, avec deux résistances de charge R différentes, le circuit de décharge restant le même dans les deux cas; I étant l'intensité maximale, proportionnelle à la concentration ionique, on obtient alors des courbes $I = f(E)$ et $\tau = \varphi(E)$ analogues à celles de la figure 1, les courbes (I) et (τ) tendant vers des valeurs limites différentes dans les deux cas, et l'on écrit que les concentrations ioniques au bout des temps limites τ_1 et τ_2 sont égales. La méthode suppose, toutefois, qu'il n'y a pas réionisation partielle par des prédécharges; or, nous avons observé dans certains cas de telles prédécharges à l'oscillographe en regardant la tension aux bornes des électrodes en régime de luminescence; ne voyant pas la décharge de transition puisqu'elle est unique, on ne peut savoir ce qui se passe dans ce cas limite. Nous avons cependant calculé de cette façon la durée de vie des ions dans le cas d'hélium entre électrodes d'argent; elle est de 10^{-7} s vers 7 kg/cm² de pression et semble diminuer vers 10 kg/cm²; ces valeurs sont d'un ordre de grandeur acceptable.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) H. PLESSE, *Ann. Phys.*, 22, 1935, p. 473.
(2) M. L. SKOLMICK et H. R. PUCKETT, *J. Appl. Phys.*, 26, nº 1, 1955, p. 74-79.
(3) Y. LEYCURAS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1005.

ÉLECTRICITÉ. — *Mise en évidence et mesure d'un effet de température sur le potentiel de sortie du potassium.* Note de MM. **Roger Garron** et **Daniel Testard**, transmise par M. Louis Néel.

Nous nous sommes proposés d'étudier la variation, en fonction de la température, du potentiel de sortie du potassium. Une telle étude a déjà été faite pour d'autres métaux, en utilisant deux méthodes différentes.

La première est basée sur les mesures de potentiel de contact entre deux métaux pour différentes températures de l'un d'entre eux; on peut citer les résultats de Davison (1) sur le tungstène thorié, de Langmuir (2) et Potter (3) sur le tungstène.

La seconde utilise la courbe de sensibilité spectrale du métal; la variation du potentiel de sortie avec la température intervient dans la sensibilité photoélectrique, bien qu'avec une influence faible par rapport à celle de la variation d'énergie des électrons libres du métal. L'application des équations de Fowler (4) et Du Bridge (5) permet, à partir de cette courbe, et indépendamment de l'énergie des électrons du métal, de déterminer le seuil photoélectrique de façon précise, et par suite, le potentiel de sortie. Cette méthode a été utilisée par Cashman et Jaminson (6) pour le baryum et par Cardwell pour le tantale (7).

Nous l'avons nous-mêmes appliquée à une cathode au potassium. Mais à l'opposé des auteurs précédents, nous avons porté la cellule à des températures inférieures à la température ordinaire et ceci pour deux raisons : la première, attachée au métal lui-même, interdit de dépasser 63°C, température de fusion du potassium; la seconde, d'un ordre plus général réside dans le fait qu'à basse température, le courant d'origine thermoionique étant plus faible, la sensibilité de la méthode est accrue.

Les courbes de sensibilité spectrale ont été tracées en mesurant respectivement les courants de cellule et les flux lumineux qui les produisent, ces derniers étant déterminés en unités énergétiques au moyen d'une pile thermoélectrique.

Pour obtenir une basse température et en assurer la stabilité, nous avons réalisé un cryostat métallique dans lequel le refroidissement est assuré au moyen de glace carbonique. Un bloc de cette substance, taillé aux dimensions convenables est inséré dans le cryostat et appliqué contre la cathode, au moyen d'un ressort qui assure un contact permanent malgré la variation de volume résultant de la sublimation. Un vide suffisant est maintenu dans le cryostat de manière à éviter les condensations de vapeurs sur la cellule et les connexions, ce qui altérerait la transparence des parois aussi bien que l'isolement électrique. Cet appareil assure la constance de la température aux environs de 206°K à un degré près pendant la durée de chaque expérience.

A basse température, nous avons ainsi obtenu par moyenne entre plusieurs mesures, la valeur du potentiel de sortie suivante :

$$\Phi = 2,177 \pm 0,004\ \mathrm{V}; \qquad \mathrm{T} = 206^{\circ}\mathrm{K}.$$

Une autre série d'expériences faites aux environs de 300°K, nous a donné un résultat notablement plus fort, en bon accord d'ailleurs avec la valeur habituellement admise :

$$\Phi = 2,217 \pm 0,004\ \mathrm{V}; \qquad \mathrm{T} = 300^{\circ}\mathrm{K}.$$

Ces deux résultats permettent de calculer une valeur moyenne du coefficient de température entre 200 et 300°K :

$$a = 0,426 \pm 0,058.10^{-3}\ \mathrm{V}/^{\circ}\mathrm{K}.$$

Nous espérons les compléter par une étude du potentiel de sortie à la température de l'azote liquide.

(1) DAVISON, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 299.
(2) LANGMUIR, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 428.
(3) POTTER, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 623.
(4) FOWLER, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.
(5) DU BRIDGE, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 108.
(6) CASHMAN et JAMINSON, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 624.
(7) CARDWELL, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 628.

(*Laboratoire de Physique M. P. C., Marseille.*)

MAGNÉTISME. — *Interprétation de la variation de susceptibilité magnétique du gallate de néodyme entre 20 et 300°K.* Note (*) de M. **Jean Thomas**, transmise par M. Louis Néel.

La théorie du champ cristallin permet d'interpréter la variation de la susceptibilité magnétique du gallate de néodyme entre 180 et 300°K en supposant que l'environnement de l'ion Nd^{+++} possède la symétrie cubique. En dessous de 180°K il faut tenir compte de la symétrie réelle, la perturbation ainsi apportée ayant un effet important.

Si l'on adopte la représentation χT en fonction de T, la courbe expérimentale [1] représentant la variation de la susceptibilité magnétique avec la température comporte deux parties rectilignes se raccordant entre elles entre 100 et 180°K.

Entre 180 et 300°K la constante de Curie est de $1{,}03 \pm 0{,}02$ et le paramagnétisme constant $0{,}11.10^{-2}$. Il est naturel d'admettre que le champ cristallin crée un effet de blocage. L'environnement de l'ion Nd^{+++} possède une symétrie orthorhombique, grossièrement cubique. On sait que la décomposition de la $\mathcal{D}_{9/2}$ par le groupe du cube donne $\Gamma_6 + 2\,\Gamma_8$ et dans le cas d'un environnement à symétrie cubique, le niveau fondamental $^4I_{9/2}$ du néodyme est décomposé en un doublet et deux quadruplets, l'un de ces derniers étant le sous-niveau fondamental. Si l'on admet qu'il est seul peuplé, le calcul donne pour la constante de Curie $C = 1{,}18$, comparable à la valeur expérimentale citée plus haut, alors que pour l'ion libre elle est 1,65. Compte tenu des approximations faites on peut estimer que l'hypothèse de l'environnement cubique représente bien les faits expérimentaux pour une température supérieure à 180°K.

Le paramagnétisme constant calculé dans cette hypothèse est $1{,}2/\Delta E$, ΔE étant l'amplitude totale de la décomposition du niveau due au champ cristallin exprimé en degrés Kelvin. En comparant avec l'expérience, on trouve $\Delta E = 1100°K$.

En dessous de 180°K un deuxième blocage apparaît avec une nouvelle constante de Curie $C = 0{,}6$ et un nouveau paramagnétisme constant $\alpha = 0{,}55.10^{-2}$. Il est évidemment dû à la décomposition du sous-niveau Γ_8 par l'écart à la symétrie cubique du champ cristallin. Pour l'interpréter, il est nécessaire d'écrire en détail l'hamiltonien du champ cristallin :

$$H = A \Big\{ t[Y_0^2 + K(Y_2^2 + Y_{-2}^2)] + \left[Y_0^4 + k\sqrt{\frac{5}{14}}(Y_4^4 + Y_{-4}^4) \right] + s\left[Y_0^6 + k'\sqrt{\frac{7}{2}}(Y_4^6 + Y_{-4}^6) \right] \Big\}.$$

A est une constante mal déterminée où intervient en particulier la valeur moyenne de la quatrième puissance $\bar{r}^4$ du rayon de la couche $4f$. A est égal à $\Delta E/380$ environ.

t et s sont des paramètres où interviennent respectivement $\bar{r}^2/\bar{r}^4$ et $\bar{r}^6/\bar{r}^4$. On peut les considérer comme facteur de petites perturbations, la petitesse de t provenant de ce qu'il contient en facteur une fonction des paramètres cristallographiques qui serait nulle en « approximation cubique », et qui est d'ailleurs, elle aussi, mal déterminée pour les mêmes raisons que K.

s peut être considéré comme négligeable, K fait intervenir des paramètres cristallographiques, mais ne pourrait se déterminer à partir de ceux-ci que si leurs mesures étaient faites avec une précision inaccessible actuellement (10^{-4}). k et k' sont égaux à 1 si l'on fait l'approximation du voisinage à symétrie cubique, et à 0,78 et 0,88 respectivement si l'on tient compte de la disposition réelle de l'environnement.

Si l'on néglige $t\,Y^2$ on trouve que le quadruplet Γ_8 est décomposé en deux doublets de Kramers, mais l'amplitude de cette décomposition est beaucoup trop faible pour interpréter le paramagnétisme constant aux très basses températures.

On est donc amené à considérer que le terme $K\,t\,(Y_2^2 + Y_{-2}^2)$ de l'hamiltonien provoque un mélange des deux doublets. En faisant varier le coefficient de mélange on trouve que la constante de Curie théorique varie de 0,7 à 0,6, ce qui est un bon accord avec l'expérience. En ajustant les valeurs des coefficients de mélange et de t ou, ce qui revient au même de K et de t, on peut donner à la différence d'énergie entre les deux doublets une valeur comprise entre 150 et 200°K qui interprète bien les résultats expérimentaux et les valeurs de K et de t ainsi choisies sont comparables, en ordre de grandeur à celles qu'on trouve en remplaçant dans leur expression $\bar{r}^2/\bar{r}^4$ par les valeurs trouvées pour le gallate d'ytterbium (²).

L'importance des termes du deuxième ordre dans l'hamiltonien est à rapprocher des résultats obtenus par Wolf (³) sur les différences de comportement du gallate et de l'aluminate d'erbium, différence qui ne peut s'interpréter que par l'importance des termes variant d'un grenat à l'autre, c'est-à-dire des termes qui sont nuls dans l'approximation du voisinage à symétrie cubique.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(¹) DUCLOS, *Thèse.*

(²) Y. AYANT et J. THOMAS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2688.

(³) M. BALL, G. GARTON, M. J. M. LEASK et W. P. WOLF, *J. App. Phys.*, Sup. vol. 32, n° 3, mars 1961, p. 2676 S-2695 S.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Lacunes de cristallisation et cavités de corrosion secondaires du quartz.* Note (*) de MM. **Georges Deicha** et **Claude Sella**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La recherche des inclusions fluides des minéraux et des roches ([1]) oblige métallogénistes et pétrographes à recourir aux grossissements les plus forts du microscope ordinaire. Le nombre des inclusions visibles dans ces conditions se chiffre parfois, en particulier dans les gangues siliceuses des filons métallifères ([2]) et dans les feldspaths des granites, en millions d'unités au millimètre cube. Dans de tels cas il s'agit de gouttes submicroscopiques de solutions minérales. Leur nature peut être reconnue grâce à la présence dans chacune de ces gouttes d'une bulle : pour être plus petite encore, cette bulle est identifiée comme telle en fond noir, grâce à l'agitation qui l'anime à l'intérieur de la cavité dont elle est prisonnière.

Le microscope optique ne permet cependant pas de connaître la morphologie de ces cavités submicroscopiques. Il était donc intéressant de faire appel au microscope électronique pour préciser également les dimensions et la répartition des inclusions. Nous avons transposé dans le cas du quartz les techniques de répliques et d'empreintes mises au point pour une étude des surfaces de fractures de verre ([3]).

Les observations sont faites sur une surface de fracture fraîche. En raison du relief considérable de ces fractures nous avons utilisé la méthode de la double empreinte : on effectue d'abord une première empreinte plastique de la surface au moyen d'un polymère convenable. Les meilleurs résultats ont été obtenus en appliquant sur la surface à étudier un film d'acétylcellulose (Bioden R. F. A.) préalablement gonflé dans l'acétone. Après séchage, cette empreinte se détache facilement de l'échantillon. Elle est alors utilisée à la préparation de la réplique définitive. A cet effet, la première empreinte est recouverte d'un film de carbone par évaporation sous vide et ombrée simultanément au platine. Il suffit alors de dissoudre l'acétylcellulose dans l'acétone et de recueillir le film de carbone ombré qui constitue une réplique fidèle et contrastée de la surface de l'échantillon. Ces répliques sont examinées au microscope électronique, leur résolution est de l'ordre de 50 Å.

Pour cette première étude nous avons choisi un échantillon de quartz filonien laiteux stérile, prélevé lors des travaux de l'aménagement hydroélectrique de la Maggia (Tessin) dans la galerie de Cavergno. La visite de ces chantiers avait été faite sur l'instigation du regretté Maurice Lugeon, et sous la conduite de M. Lichti, géologue des Maggiawerke (Locarno). Parmi la centaine d'échantillons prélevés alors, celui qui a été utilisé a semblé assez représentatif. Il offre l'avantage de présenter une densité

variable de lacunes primaires de cristallisation et des cassures secondaires recimentées peu nombreuses mais d'une parfaite netteté, soulignée d'inclusions aqueuses dont les dimensions se placent à la limite des possibilités de résolution sous le microscope ordinaire. Les observations en fond noir nous avaient fait pressentir que la densité de ces cavités était exceptionnellement grande. On pouvait espérer que le microscope électronique permettrait une évaluation de la densité de ces cavités de corrosion secondaires par unité de surface de la cassure. Les observations en fond noir ne donnent pas d'estimation valable dans le cas d'inclusions trop rapprochées.

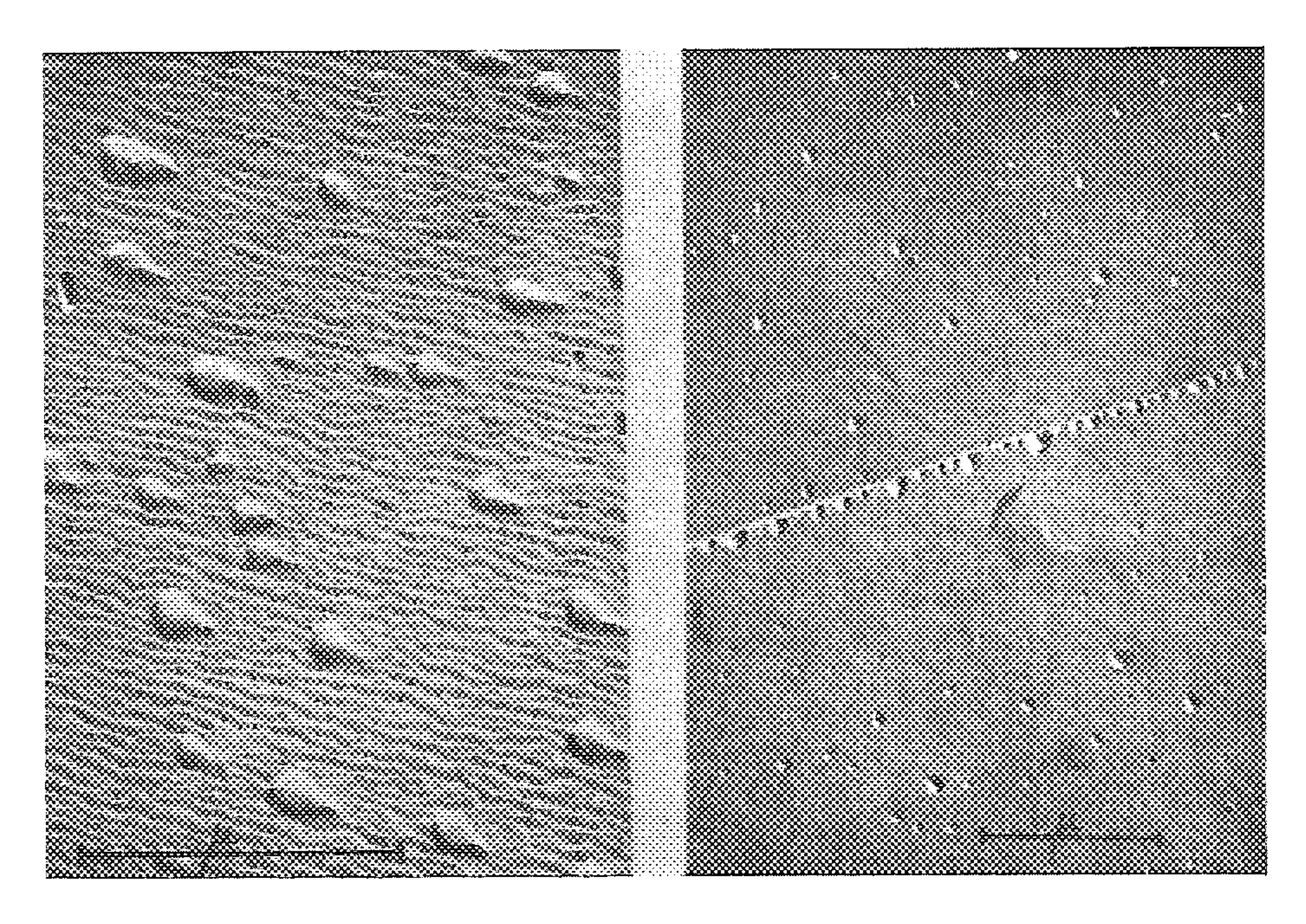


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Lacunes primaires de cristallisation dans quartz de Cavergno (Tessin).

Fig. 2. — Cavités secondaires de corrosion alignées dans quartz de Cavergno (Tessin).

Dans un souci de rattacher les résultats de l'examen microscopique ordinaire à ceux fournis par le microscope électronique, la vingtaine de photographies prises sur cet échantillon a été échelonnée à des grandissements allant de 5 000 à 25 000 fois.

Les détails enregistrés sur ces documents sont assez variés. Nous laisserons de côté, dans la présente Note, ce qui se rapporte aux aspects des surfaces de cassure, plus ou moins nettement influencés par la structure cristalline, pour ne considérer que les cavités. Celles-ci apparaissent sur toutes les photographies. Divers comptages ont montré que le nombre des cavités rapportées au millimètre cube pouvait, dans des portions restreintes, dépasser nettement le milliard. La première photographie (*fig.* 1) nous

montre une vingtaine de cavités primaires à des distances moyennes de l'ordre du demi-micron. On notera sur ce document la similitude des formes des cavités et leur orientation semblable. Ce sont là des propriétés qui ont été souvent notées pour les grandes inclusions d'un même cristal de quartz tant pour les lacunes primaires de cristallisation que pour les figures de corrosion secondaires jalonnant les fractures. Ces dernières sont relativement rares dans l'échantillon étudié. La seconde photographie (*fig.* 2) en est cependant un bel exemple. La cassure apparaît ici avec une rectilignité parfaite, l'intervalle moyen entre les cavités secondaires est nettement plus petit que celui qui sépare les cavités primaires disséminées irrégulièrement sur toute la surface de l'image.

Les noms de deux géologues alpins ont été mentionnés au sujet de l'origine de nos échantillons récoltés en 1953. C'est grâce aux encouragements amicaux de F. Ellenberger et à l'initiative de J. P. Carron, que la présente étude n'a pas été différée davantage. Les examens au microscope électronique ont été réalisés avec la collaboration technique de Mlle D. Chaperot. A côté de la portée générale des résultats acquis il est permis de souligner leur intérêt du point de vue de l'étude minéralogique des « fentes alpines », plus localement de celles de la Suisse. Le canton du Tessin tient, à cet égard, une place exceptionnelle, grâce en particulier aux travaux de C. Taddei ([4]). Les nombreux échantillons communiqués par lui ont guidé le choix du présent exemple. Des quartz d'autres provenances font actuellement l'objet de recherches semblables. Les premiers résultats montrent l'intérêt de la microscopie électronique pour l'examen des lacunes de cristallisation, des cavités de corrosion et des pores intergranulaires, ainsi que pour l'étude des phénomènes qui y sont liés dans les minéraux et les roches.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) G. DEICHA, *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides*. Masson et Cie, Paris, 1955, *voir* en particulier p. 12.

(2) P. COMTE et G. DEICHA, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 614.

(3) M. NAVEZ, C. SELLA, H. GERVAIS, J.-J. TRILLAT, *Le vide*, n° 93, 1961, p. 91; M. NAVEZ et C. SELLA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4325, ainsi que *Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy*, Delft, vol. I, 1960, p. 507.

(4) C. TADDEI, *Dalle Alpi Lepontini al Ceneri*, Istituto ed. Ticinese, Bellinzona, 1937.

(*Laboratoire de Microscopie électronique, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Géologie appliquée, Sorbonne, Paris.*)

SPECTROSCOPIE. — *Le spectre visible de la molécule* AuBa. Note (*) de M. **Jean Schiltz**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre de bandes Au Ba, obtenu au four de King, a été photographié et en grande partie classé. Pour les deux systèmes principaux, l'état inférieur est le même. Le calcul des énergies des produits de dissociation ne permet aucune conclusion sur leur état.

1. La méthode utilisée pour l'obtention des spectres est tout à fait analogue à celle qui a été décrite dans une Note précédente concernant la molécule AuCa [1]. Cependant, je n'ai pu encore reprendre avec le réseau Bausch et Lomb ces spectres, photographiés en 1959 avec un spectrographe à réseau de Rowland, deux fois moins dispersif et nettement moins lumineux; il ne s'agit donc que d'un premier classement, et il y aura lieu de préciser, par la suite, certains chiffres ou certaines particularités.

Quel qu'en soit le fournisseur, et même réputé pur, le baryum métallique contient toujours un peu de fluor. Cette impureté se manifeste par les bandes vertes très intenses, dégradées vers le rouge, du système C de BaF. Cependant, le chauffage prolongé vers 1800°C d'un alliage or-baryum riche en or fait disparaître à peu près complètement le fluor par distillation, tout en conservant le spectre de AuBa.

Même pauvre en baryum, l'alliage fondu mouille le charbon; pour éviter qu'il ne se répande dans tout le four, on peut le loger dans une petite cavité, creusée dans la paroi à l'aide d'une fraise de dentiste.

2. Vers 2 000°C, le spectre attribué à AuBa se compose de deux systèmes principaux de bandes, dégradées dans l'ensemble vers les courtes longueurs d'onde : le système A s'étend dans l'extrême rouge et le proche infrarouge entre 6 700 et 8 200 Å; le système B dans le bleu vert entre 4 470 et 4 770 Å. Entre deux on observe, surtout si l'on pousse un peu la température, le système A de Au_2.

Nous indiquons pour chaque système la longueur d'onde dans l'air λ' et le nombre d'ondes n de la tête o-o. Nous donnons, de plus, les valeurs de v' et v'' pour les bandes qui ont été classées; la lettre C indique que la tête, bien nette, a été pointée sur le négatif avec une précision de quelques centièmes d'angströms à l'aide d'un comparateur à deux microscopes. Les autres mesures ont été relevées sur un positif très agrandi. Un point d'interrogation signifie un classement peu satisfaisant. Les structures de rotation, parfois visibles, n'ont pas été analysées.

3. Le système A, qui fait l'objet du tableau I, ne semble pas comporter de branches Q. Les nombres d'ondes des têtes se représentent avec une très bonne précision (quelques dixièmes de cm^{-1} en général) par la formule

$$n = 12\,651{,}0 + 157{,}8\,v' - 0{,}30\,v'^2 - (128{,}6\,v'' - 0{,}18\,v''^2).$$

TABLEAU I.

Système A *de* AuBa (valeurs v'/v'').

Bande (o-o) : $\lambda' - 7\,902,1$; $n = 12\,651,4$.

(11- 5);	(10- 4);	(9-3);	(8-2);	(7-1)?;			
(10- 5)C;	(9- 4);	(8-3);	(7-2)C;	(6-1)C;	(5-o);		
(9- 5);	.......;	(7-3);	(6-2)C;	(5-1)C;	(4-o)C;		
(9- 6)C;	(8- 5)?;	(7-4);	(6-3);	(5-2);	(4-1);	(3-o)C;	
(7- 5);	(6- 4);	.....;	(2-o)C;	.....;			
(8- 7);	.......;	(6-5);	(5-4);	(4-3)C;	(3-2);	.......;	(1-o)C;
(6- 6);	(5- 5);	.....;	(2-2);	(1-1)C;	(o-o);	.......;	
(9-10);	(8- 9);	(7-8)?;	.....;	(3-4);	(2-3);	.......;	(o,1);
(9-11);	(8-10);	(7-9);	.....;	(4-6);	(3-5);	.......;	(o-2);
(7-10);	(6- 9);	(5-8);	.....;	(1-4);	(o,3)C;	.......;	(4-8).

Remarques. — L'observation de (5-3); (4-2); (3-1); ...; (7-6) est rendue impossible par la proximité des raies du potassium. La photographie ne se prolonge pas vers le rouge au-delà de (4-8) mais d'autres bandes sont probables vers le rouge extrême.

Entre 6 700 et 7 400 Å (donc recouvrant partiellement le système A), on relève d'autres têtes et d'autres séquences; tout porte à croire qu'elles appartiennent au spectre de AuBa, et le classement incertain qu'on en peut faire semble indiquer que l'état inférieur de ce système A′ est le même que celui du système A. Les têtes les plus nettes et les mieux contrastées sont

λ.	n.	
7 144,6	13 992,3	
7 223,0	13 841,0	(C)
7 303,16	13 688,0	(C)

Ces transitions aboutissent probablement toutes trois au niveau inférieur o; la distance entre niveaux supérieurs serait donc un peu plus de 152 cm^{-1}; mais en raison de l'enchevêtrement des spectres, on ne peut classer complètement ce système A′.

TABLEAU II.

Système B *de* AuBa (valeurs v'/v'').

Bandes (o-o) : $\lambda' = 4\,584,187$; $n = 21\,808,04$.

(6- 2);	.......;	(6- 3);	(5-2)?;	......;	(3-o);	.......;	(5-3)?;	.....;	(3-1);	(2-o);	.....
(3- 2);	.......;	(1- o)C;	......;	(6-6)?;	......;	(o-o)C;	......;				
(6- 7);	.......;	(4- 5);	......;	(1-2);	(o-1)C;	.......;	(3-5);	(2-4);	(1-3);	(o-2);	.....
(7-10)?;	.......;	(4- 7);	(3-6);	(2-5);	(1-4);	....					
(7-11);	.......;	(5- 9)?;	(4-8);	(3-7);	(2-6);	....					
(7-12);	(6-11)?;	(5-10)?;	(4-9)?;	(3-8);	.....:						

Remarques. — L'observation de(3-4); (3-3) est gênée par 4 607,32 du strontium au-delà de (3-8) on devine les deux séquences suivantes, mais pâles et floues.

Le système B est classé dans le tableau II. Il s'agit d'une série de séquences aux têtes très serrées, d'un aspect analogue à celui du spectre A de AuCa. On n'observe pas de tête double; par contre, là où se produisent des inversions de dégradé (tail bands) la bande est très étroite, semblable parfois à une raie, ce qui conduit à admettre qu'on a classé des têtes Q, les têtes P ou R échappant à l'observation.

La dispersion restant faible en nombres d'ondes, beaucoup de mesures sont entachées d'une erreur de plus de 1 cm^{-1}. Il est à peu près certain pourtant que l'état inférieur est le même que celui du système A, les nombres d'ondes des têtes étant correctement représentés par la formule

$$n = 21\,808 + 137\,v' - 0{,}5\,v'^2 - (128{,}6\,v'' - 0{,}18\,v''^2).$$

4. Le tableau III rassemble les valeurs d'équilibre T_e, ω_e, $\omega_e\,x_e$ pour les trois états trouvés; on y a ajouté l'énergie de dissociation, obtenue par extrapolation des formules et mesurée à partir du niveau le plus bas de l'état correspondant (colonne D_1); enfin la différence entre les énergies des produits dissociés des états A et B respectivement, et de l'état X (colonne D_2).

TABLEAU III.

État.	T_e.	ω_e.	$\omega_e x_e$.	D_1.	D_2.
B..........	21 803,7	137,5	0,5	9 400	8 200
A..........	12 636,4	158,1	0,30	20 800	10 400
X..........	0	128,8	0,18	23 000	0

Si, comme il est très probable, les produits de dissociation de l'état X sont des atomes au niveau d'énergie le plus bas, il semble que, pour les autres états, l'un des atomes et un seul soit à un des premiers niveaux excités. L'imprécision de l'extrapolation ne permet malheureusement de rien conclure de plus, la distance de ces premiers niveaux est pour l'or, 9161 cm^{-1}, et pour le baryum, 9 034, 9 215 et 9 596,4 cm^{-1}.

On ne peut que constater une concordance satisfaisante des ordres de grandeur.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) J. SCHILTZ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1750.

(*Institut de Physique, Faculté des Sciences, Lille.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres de vibration et structures des sulfocyanures de magnésium* $Mg(SCN)_2.4\,H_2O$ *et de calcium* $Ca(SCN)_2.3\,H_2O$. Note de M. **André Tramer**, transmise par M. Auguste Rousset.

Sulfocyanure de magnésium $Mg(SCN)_2.4\,H_2O$. — Ce sel cristallise dans des solutions aqueuses, en forme des plaques rectangulaires, la normale au plan des axes optiques étant perpendiculaire à la grande face. Les cristaux ont une symétrie orthorhombique, mais leur structure est inconnue.

Le cristal est biaxe négatif. Les indices mesurés par la méthode du prisme sont : $n_X = 1,492$; $n_Y = 1,572$; $n_Z = 1,637$. Les valeurs des polarisabilités correspondent à une orientation des ions SCN^- semblable à celle de KSCN; tous les ions sont perpendiculaires à OX et forment entre eux des angles de 73° environ.

Les fréquences des raies de vibration ($\nu_1 = 2126$ et $2137\ cm^{-1}$; $\nu_3 = 781$ et $788\ cm^{-1}$) sont celles des « ponts » SCN entre les ions Mg^{++}. Cette interprétation est confirmée par la comparaison avec le spectre de la solution aqueuse ou acétonique, où $\nu_1 = 2\,090$ indique l'existence des liaisons isothiocyanates; une différence de fréquences si importante s'explique par la formation des liaisons thiocyanates pendant la cristallisation. Cette structure s'accorde pourtant mal avec la formule du composé et le nombre de coordination de Mg^{++}, ordinairement égal à 6. Il est possible, que seules 2 mol d'eau soient liées directement à l'ion de magnésium (entouré par deux atomes N et deux atomes S de quatre ions SCN), les deux autres étant liées aux ions SCN^-.

L'état de polarisation des raies s'accorde bien avec l'hypothèse de la structure composée de couches d'ions SCN tous perpendiculaires à OX. La bande faible et très fine à $2\,142\ cm^{-1}$ du spectre infrarouge polarisé suivant OX correspond probablement à la vibration presque longitudinale de ν_1 [1] (*fig.*).

Le couplage des vibrations internes des SCN est apparemment fort. Les fréquences ν_3 en infrarouge et en Raman ne coïncident pas. Il en est de même pour ν_1, où le doublet $2\,126 + 2\,137$ du spectre Raman correspond à la bande $\nu \cong 2\,131$ du spectre infrarouge. On pourrait donc supposer l'existence d'un centre de symétrie. D'autre part, l'état de polarisation du doublet ν_1 en Raman s'accorde bien avec celui d'un ensemble de deux ions SCN qui se transforment l'un dans l'autre par une réflexion sur un miroir YZ ou une rotation autour d'un axe d'ordre deux, coïncidant avec OY ou OZ. La structure de la raie ν_1 est très proche des cas de NH_4SCN et $Ba(SCN)_2.2\,H_2O$.

Spectre Raman de $Mg(SCN)_2.4H_2O$.

ν.	I.	Élément du tenseur.	Attribution.
64	f	ε_{XZ}	-
71	m	$\varepsilon_{XY} > \varepsilon_{ii}$	-
88	f	$\varepsilon_{XY} > \varepsilon_{YZ}$	-
97	tf	ε_{ii}?	-
126	m	ε_{XZ}, ε_{ii}	-
196	tf	ε_{YZ}?	-
217	tf	ε_{YY}?	-
316?	tf	ε_{ZZ}?	-
781	f	ε_{ii}	ν_3
2 126	F	ε_{YY}, ε_{ZZ}	ν_1(s)
2 137	F	ε_{YZ}	ν_1(as)
3 315	f	?	-
3 360	m	ε_{YY}, ε_{XY}	-
3 410	m	ε_{XX}, ε_{YY}	ν_1 et $\nu_3(H_2O)$
3 510	tf	ZZ?	-

Spectre infrarouge.

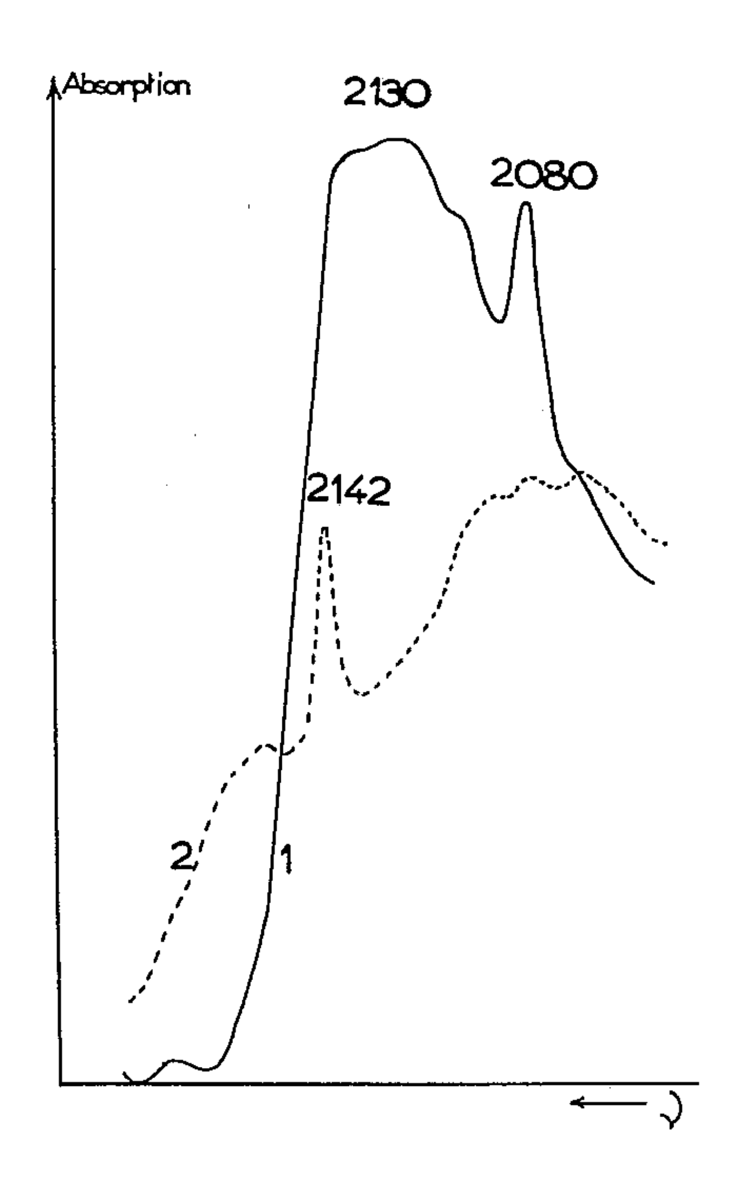
ν.	p_X.	p_Y.	p_Z.	Attribution.
790	tf	m	m	ν_3
940	tf	m	aF	$2\nu_2$
1 642	F	F	aF	$\nu_2(H_2O)$
1 850	tf	f	tf	(H_2O)
2 081	-	m	aF	$\nu_1(SC^{13}N)$
2 130	-	tF	tF	ν_1
2 142	m	-	-	ν_1 (longitudinal)
2 176	f	-	-	-
2 195	tf	-	-	-
2 240	f	f	af	-
2 280	tf	af	m	-
2 460	f	m	F	$\nu_1 + \nu_{Mg\text{-}N}$
2 591	aF	-	-	$\nu_1 + \nu_{2a}$
2 594	-	m	f	$\nu_1 + \nu_{2b}$
2 920	f	aF	F	$\nu_1 + \nu_3$
3 200-3 400	tF	F	F	ν_1 et $\nu_3(H_2O)$
3 520	tF	F	F	ν_1 et $\nu_3(H_2O)$
3 920	f	f	f	(H_2O)

La levée de la dégénérescence de ν_2 est à peine visible : la bande $2\nu_2 = 940$ cm^{-1} est simple, bien que sa largeur soit sensiblement augmentée; les fréquences de $\nu_1 + \nu_2$ polarisées suivant OX et OZ sont légèrement différentes. Les valeurs de ν_{2a} et ν_{2b} (directement inobservables à cause de l'absorption de l'eau) seraient proches de 470 cm^{-1} et leur dédoublement serait d'ordre de 3 à 4 cm^{-1}.

D'autre part, une forte bande infrarouge à 2 460 cm^{-1} correspondant sans doute à la combinaison $\nu_1 + \nu_{Mg\text{-}N} = 2\,130 + 330$, est polarisée de la même façon que ν_1 et ν_3 ($p_Z > p_Y \gg p_X$).

Ces deux observations suggèrent que la structure de l'ensemble Mg—NCS—Mg est presque linéaire ou que la liaison Mg—S est suffisamment faible pour ne pas perturber sensiblement les vibrations de déformation de l'ion SCN^-.

Sulfocyanure de calcium Ca $(SCN)_2$ 3 H_2O. — La structure cristalline de ce composé est inconnue, mais sa forme extérieure et ses propriétés optiques (uniaxe négatif d'une faible biréfringence, $n_Z = 1,62$, $n_X = n_Y = 1,61$) montrent qu'elle ne ressemble guère à celles de Ba $(SCN)_2$ 2 H_2O ou Mg $(SCN)_2.4\ H_2O$. La distribution des orientations des ions SCN est presque isotrope (d'après la biréfringence et le spectre Raman).



Le corps est très hygroscopique et fond dans son eau de cristallisation à la température de 45°C environ. Nous avons pu déterminer seulement la fréquence $\nu_1 = 2\ 116\ cm^{-1}$ du spectre Raman du monocristal à — 10°C et les fréquences infrarouges $\nu_3 = 780\ cm^{-1}$ et $2\ \nu_2 = 940\ cm^{-1}$ (dans la couche polycristalline obtenue par refroidissement du sel fondu entre deux lames de NaCl).

Les fréquences indiquent le même type de liaisons que dans le cas du sel de magnésium : « ponts » SCN, avec des liaisons un peu plus faibles.

(1) J.-P. MATHIEU, H. POULET et A. TRAMER, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 699.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne, Paris.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance magnétique nucléaire des noyaux de fer 57 dans les champs locaux du grenat de fer et dysprosium.* Note (*) de MM. **Le Dang Khoi** et **Maurice Buyle-Bodin**, transmise par M. Louis Néel.

La résonance nucléaire du fer dans chacun des sites *a* et *d* du grenat de dysprosium et de fer a été observée à température ordinaire. En refroidissant l'échantillon, ces raies disparaissent en liaison avec l'approche du point de compensation. Le même phénomène s'observe avec le grenat de fer et terbium.

Les champs magnétiques au voisinage des noyaux de fer dans les grenats de fer-yttrium et de fer-dysprosium sont connus par l'intermédiaire du spectre Mössbauer de ces corps ([1]). Cette étude montre qu'à 5 % près environ, les champs magnétiques auxquels sont soumis les noyaux de fer dans chacun de ces grenats sont identiques :

à 85°K : $(4{,}6 \pm 0{,}2).10^5$ Oe pour le site *d*,
$(5{,}4 \pm 0{,}2).10^5$ Oe pour le site *a*;
à 300°K : $(3{,}95 \pm 0{,}15).10^5$ Oe pour le site *d*,
$(4{,}85 \pm 0{,}2).10^5$ Oe pour le site *a*.

Les travaux de Robert ([2]) sur la résonance nucléaire magnétique des noyaux de fer dans le grenat Fe-Y concordent avec ces prévisions et nous rappelons ici les fréquences de résonance :

à 85°K : 75,4 MHz (site *a*), 64,7 MHz (site *d*);
à 300°K : 67,4 MHz (site *a*), 54,2 MHz (site *d*).

En cherchant, au voisinage de ces fréquences, à déceler les résonances du fer dans le grenat Fe-Dy, nous pensions donc montrer l'influence des ions fortement paramagnétiques Dy du sous-réseau *c* sur l'aimantation spontanée des sous-réseaux *a* et *d* du fer grâce à la précision remarquable des mesures de fréquence.

Cette étude a été entreprise à l'aide d'un oscillateur autodyne, sur des échantillons préparés au Centre d'Études nucléaires de Grenoble, en opérant naturellement à très bas niveau d'énergie radiofréquence pour éviter la saturation des résonances.

Les raies ont été observées aussi bien sur oscillographe avec un balayage de fréquence large que sur enregistrement après détection synchrone avec balayage étroit de fréquence. Enfin, à toute température, l'observation aisée des résonances nucléaires du fer dans le grenat Fe-Y nous assurait des conditions de sensibilité correcte de l'appareillage.

Le premier résultat à signaler est l'impossibilité d'observer une résonance quelconque dans le grenat Fe-Dy à température inférieure à — 20°C, alors que c'est à basse température que se manifestent les meilleusr signaux pour le grenat Fe-Y. Nous reviendrons sur ce point.

Au-dessus de — 20°C, on obtient, pour le grenat Fe-Dy, deux raies de

résonance du fer chacune à fréquence à peine supérieure à la fréquence correspondante pour le grenat Fe-Y. Par comparaison, à plusieurs températures, on a pu mesurer l'écart entre les fréquences des raies correspondantes pour chacun des grenats : pour le site *d* cet écart passe de 240 kHz (— 4°C) à 300 kHz (60°C) alors que pour le site *a* il n'excède jamais 50 kHz dans le même intervalle de température.

Ces mesures montrent que l'introduction des ions Dy sur le sous-réseau *c* renforce bien, comme prévu, l'aimantation spontanée des sous-réseaux du fer mais si peu, qu'à 5 °/₀₀ près, on peut aussi dire qu'elle confirme les résultats de Pauthenet [3] qui considère l'aimantation des sous-réseaux fer comme indépendante de l'occupation des sites *c*.

Mais si l'influence des ions Dy est négligeable sur l'aimantation des sous-réseaux fer (donc sur les fréquences de résonance) elle est, on le sait par les études de résonance ferrimagnétique [4], très importante pour provoquer les fluctuations de cette aimantation et en assurer le processus de relaxation. En effet, les ions de terre rare couplés faiblement entre eux et fortement aux sous-réseaux du fer montrent [3] un comportement « paramagnétique » dans les champs créés par les sous-réseaux *a* et *d*. Il est donc normal de trouver dans le grenat Fe-Dy pour les raies de résonances des noyaux de fer des largeurs de 90 kHz (site *a*) et 50 kHz (site *d*) supérieures à celles qu'on observe dans le grenat Fe-Y : 35 kHz (site *a*) et 10 kHz (site *d*). Il suffit de rappeler que dans les résonances ferrimagnétiques les largeurs de raie H varient de quelques œrsteds à plusieurs centaines d'œrsteds lorsqu'on passe du grenat Fe-Y aux grenats de fer et terres rares [4]. Or, ces expériences mettent en jeu l'ensemble des sous-réseaux (*a*, *d*) et *c* alors que nous n'accédons qu'aux noyaux de fer à l'intérieur des seuls sous-réseaux *a* et *d* constituant un ensemble particulièrement bien lié et formant écran aux fluctuations importantes du sous-réseau *c*.

Les mêmes expériences de résonances ferrimagnétiques [4] montrent aussi comme fréquente dans les grenats de fer et terre rare une variation de la largeur de raie en T^{-1} entre 100 °K (environ) et la température de Curie (550°K environ), ce qui pourrait expliquer que nous n'observions pas de résonance à 77 et à 20°K où les largeurs, supposées de l'ordre de 300 et 150 kHz, seraient trop importantes pour des raies aussi faibles. Cependant, ceci ne justifie nullement la diminution régulière de l'intensité des résonances depuis 0°C jusqu'à leur disparition vers — 20°C sans élargissement apparent.

Pour expliquer phénoménologiquement cette disparition, nous pensons devoir faire appel à l'existence d'une température de compensation à — 53°C dans le grenat Fe-Dy. On connaît par ailleurs les anomalies de la résonance ferrimagnétique autour du point de compensation [5], [6] et l'existence au voisinage de ce point d'une forte augmentation du champ coercitif [7] due à une diminution importante de la mobilité des parois

de Bloch. Or les résonances nucléaires magnétiques dans les matériaux ferro- et ferrimagnétiques ne sont possibles que grâce aux déplacements des parois sous l'action du champ radiofréquence ([8]). C'est pourquoi, selon une suggestion de L. Néel, nous proposons d'attribuer la disparition des résonances nucléaires du fer dans le grenat Fe-Dy au blocage progressif des parois à l'approche du point de compensation dû à ce que la substance acquiert les propriétés d'un simple antiferromagnétique.

De plus, les mesures que nous avons aussi fait sur les résonances des noyaux de fer 57 dans le grenat de fer et terbium ont donné des résultats en tous points semblables à ceux que nous avons exposés à propos du grenat Fe-Dy, tant en ce qui concerne les fréquences des résonances que la disparition de celles-ci à froid. Leur détail fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) R. BAUMINGER, S. G. COHEN, A. MARINOV et S. OFER, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 743.
([2]) C. ROBERT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2684.
([3]) R. PAUTHENET, *Ann. Phys. Fr.*, 3, 1958, p. 424.
([4]) P. G. DE GENNES, C. KITTEL et A. M. PORTIS, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 323.
([5]) J. PAULEVÉ, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 548.
([6]) J. PAULEVÉ et B. DREYFUS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1273.
([7]) DESPRÈS, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, juin 1957.
([8]) A. M. PORTIS et A. C. GOSSARD, *J. Appl. Phys.*, Supplément 31, 1960, p. 205 S.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*
et *École d'Ingénieurs Électroniciens, Grenoble.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la forme du volume sensible des compteurs à étincelles du type (fils-plan).* Note (*) de MM. **Daniel Blanc** et **Paul Laborie**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La sensibilité d'un compteur à un fil irradié frontalement (particules α) est maximale dans le plan de symétrie contenant le fil; sous irradiation latérale, le maximum est voisin de la plaque. Il en est de même pour plusieurs fils parallèles, si leur intervalle δ est très supérieur à leur distance d à la plaque; si $\delta \leq d$, le maximum sous irradiation latérale est d'autant plus voisin du fil que δ est plus petit.

Nos compteurs sont analogues à ceux étudiés par Chang et Rosenblum [1]; ils fonctionnent dans l'air sous la pression atmosphérique, avec une tension de vapeur d'eau de 9 mm de mercure environ. Le fil anodique (nickel, 80 %; chrome, 20 %) de 0,1 mm de diamètre, a une longueur utile de 15 mm; il se trouve à une distance d de la plaque cathodique (rhodium). La résistance anodique est de 5 MΩ. La source de particules α ($^{210}_{84}$Po) est collimatée de telle sorte que le pinceau émergent ait une ouverture angulaire de 2°,3; dans le volume sensible (v), son diamètre est compris entre 0,4 et 0,5 mm.

Le plan de symétrie (P) du détecteur passant par le fil permet de définir deux directions fondamentales d'irradiation : frontale [normale à la cathode, donc parallèle à (P)], latérale [normale à (P)]. Pour sonder le volume sensible (v) nous déplaçons le pinceau α, de 0,1 en 0,1 mm, normalement à (P) dans le premier cas (*fig.* 1), normalement à la cathode dans le second (*fig.* 3), et nous enregistrons à chaque fois le taux de comptage.

Irradiation frontale. — *a. Un seul fil* (*fig.* 1). — Le minimum souvent observé quand le fil diaphragme le pinceau, est dû à l'absorption d'une partie des particules α et non à une diminution de sensibilité. La région sensible varie peu avec le diamètre du fil; par contre, elle augmente rapidement avec d. Pour une valeur donnée de d, (v) varie homologiquement en fonction de la tension appliquée au compteur; sa valeur est de l'ordre de 0,6 mm à mi-hauteur. L'allure de la caractéristique de comptage doit donc être la même en tous les points de ce volume, ce qui est bien vérifié par l'expérience.

b. Plusieurs fils (*fig.* 2). — Soit δ l'intervalle entre deux fils successifs. Si δ est grand par rapport à d, les résultats précédents restent valables. S'il n'en est pas ainsi, la distribution du champ électrique est modifiée, surtout près des fils; la figure 2 correspond au cas de deux fils ($\delta = d = 1$ mm) : la sensibilité est nulle dans la région intérieure. On remarquera que les maximums sont décalés vers l'extérieur. Pour plus de deux fils, l'efficacité passe par des maximums secondaires placés selon les normales allant de chaque fil à la cathode, sauf pour les deux fils extrêmes où le décalage vers l'extérieur est analogue à celui de la figure 2.

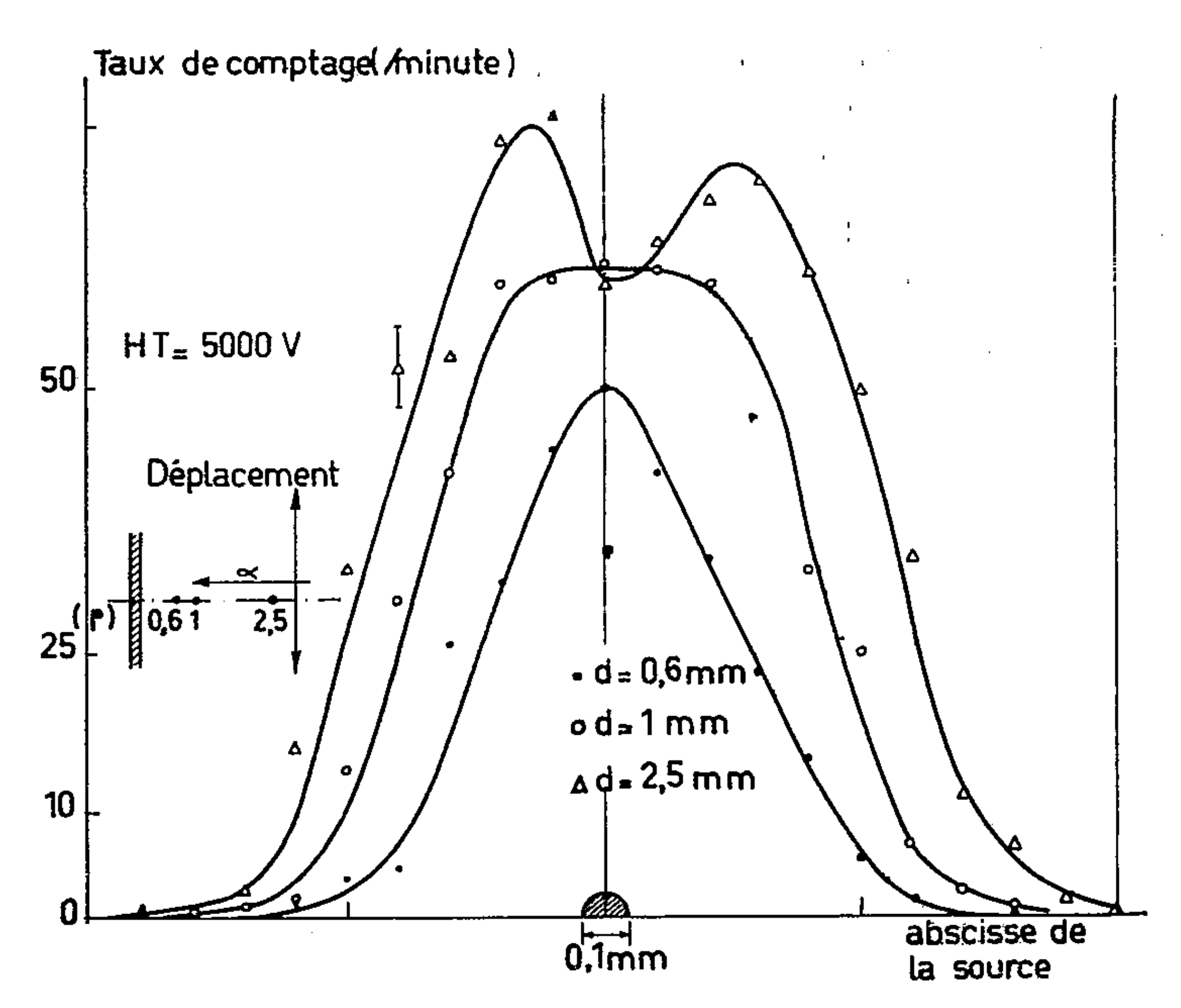


Fig. 1.

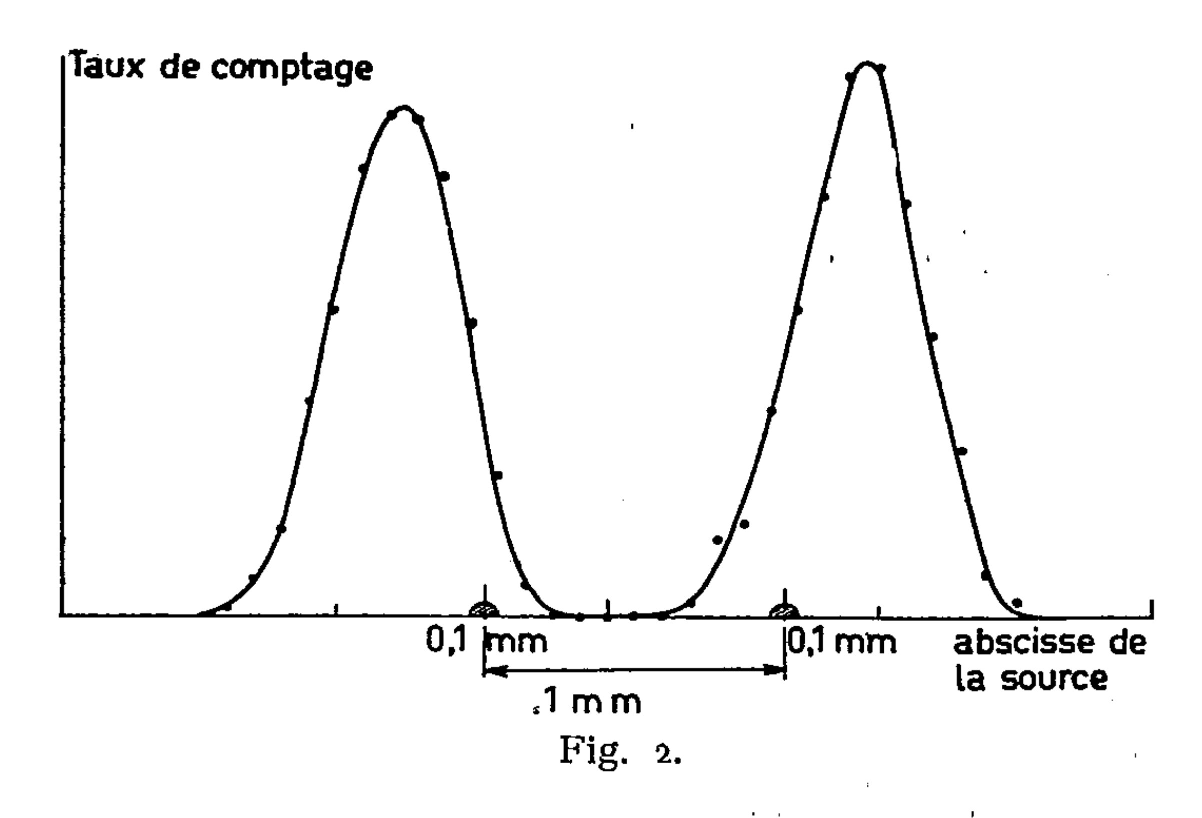


Fig. 2.

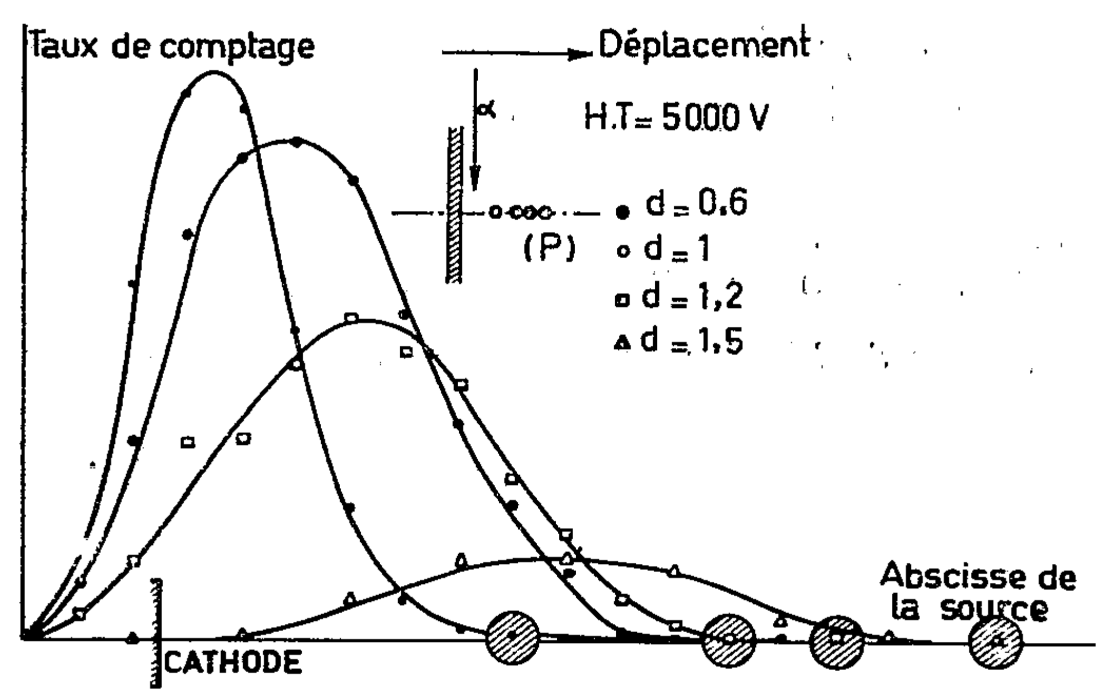


Fig. 3.

Irradiation latérale. — *a. Un seul fil* (*fig.* 3). — L'efficacité est maximale près de la cathode; (φ) ne s'étend pas au-delà du fil. Lorsque d diminue, l'efficacité augmente rapidement, avec un maximum de plus en plus voisin de la cathode : ce résultat s'accorde avec le fait que le champ électrique est d'autant plus grand près de la cathode que d est plus petit. (φ) varie ici encore de façon homologue en fonction de la tension appliquée.

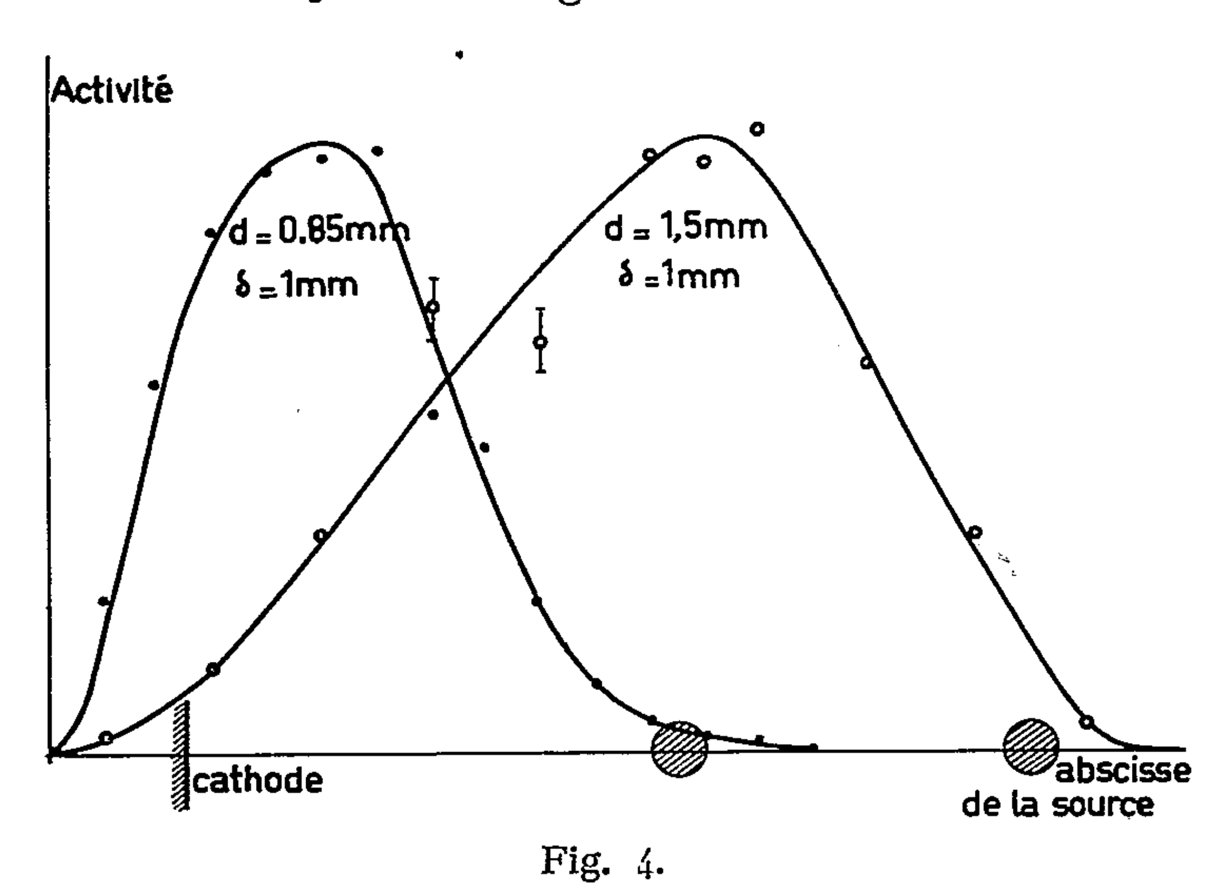


Fig. 4.

b. Plusieurs fils (*fig.* 4). — Des modifications n'apparaissent que pour $\delta \leqq d$: (φ) peut même s'étendre au-delà de l'anode, le maximum de sensibilité se rapproche alors de l'anode : le volume sensible total est élargi dans la région anodique, et la sensibilité est bonne à des distances où elle était nulle avec un fil unique.

Conclusion. — Un détecteur à étincelles du type (fils-plan) ne possède jamais une efficacité constante aux divers points de son volume sensible; ce résultat est important dans l'interprétation des mesures faites avec de tels compteurs. Dans le cas de plusieurs fils, on obtiendra les meilleurs résultats en choisissant un intervalle nettement supérieur à d. Un compteur à deux fils parallèles de faible écartement (quelques $1/10^{e}$ de millimètre) possèdera une bonne sensibilité latérale.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) W. Y. Chang et S. Rosenblum, *Phys. Rev.*, 67, 1945, p. 222.

(*Centre de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques aspects de la pulvérisation du cuivre par des protons d'énergie moyenne.* Note (*) de M. **Michel Denoux**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a bombardé, sous incidence normale, avec des ions H^+ ayant une énergie comprise entre 10 et 30 keV, des monocristaux de cuivre d'orientation connue. Une relation a été établie entre le coefficient de pulvérisation et la densité du plan bombardé.

Le canon à protons utilisé est celui conçu par Cl. Magnan [1] pour son microscope protonique. Ce canon du type source haute fréquence, est alimenté par de l'hydrogène spectroscopiquement pur.

Le vide limite de l'appareil, avant la mise en service de la source, est de 7.10^{-6} mm Hg. La présence d'un piège à air liquide évite pratiquement toute contamination de la cible durant le bombardement.

Les échantillons sont constitués par des monocristaux de cuivre. Après un polissage à la pâte diamant, suivi d'un polissage électrolytique, l'orientation de chaque cristal est vérifiée à l'aide des rayons X par la méthode de Laue. Nous avons ainsi utilisé six monocristaux ayant respectivement pour face principale les plans (111), (200), (110), (210), (112) et (321). D'autre part, un polycristal à grains fins a été préparé pour obtenir une valeur moyenne du coefficient de pulvérisation. Tous ces échantillons ont une épaisseur comprise entre 3 et 6 mm et une surface de l'ordre de 1,5 cm^2.

Pour éviter un échauffement notable des échantillons, ceux-ci sont collés avec de l'aquadag sur un support refroidi par un courant d'eau.

Dans ces conditions, la température à l'équilibre sur la surface est donnée par les courbes de la figure 1 qui montrent que pour une puissance de 3 W et un cristal de 5 mm d'épaisseur, cette température superficielle n'excède pas 60°C.

Le coefficient de pulvérisation :

$$S = \frac{N_a}{N_i} = \frac{\text{Nombre d'atomes arrachés}}{\text{Nombre d'ions sur la cible}}$$

s'exprime simplement, dans le cas du cuivre bombardé avec des protons par la relation $S = 1,5\,(m)/I\,t$ (m, masse de cuivre enlevée; I, intensité du courant ionique; t, durée de bombardement).

La valeur de m est mesurée par pesée de l'échantillon avant et après bombardement au moyen d'une semi-microbalance de précision Mettler B à 0,02 mg près. Le temps de bombardement est choisi pour que la perte de poids soit de l'ordre de 1 mg pour un courant ionique de 100 μA environ, c'est-à-dire de l'ordre de 2 h pour des ions de 10 keV et de 4 h pour des ions de 30 keV. Enfin, l'intensité du courant ionique est mesurée à l'aide d'un microampèremètre, les électrons secondaires étant bloqués par une

grille polarisée négativement introduite devant l'échantillon au moment de la mesure.

L'erreur commise sur la valeur de S est de 10 %, elle est due principalement à l'incertitude sur la valeur du courant ionique.

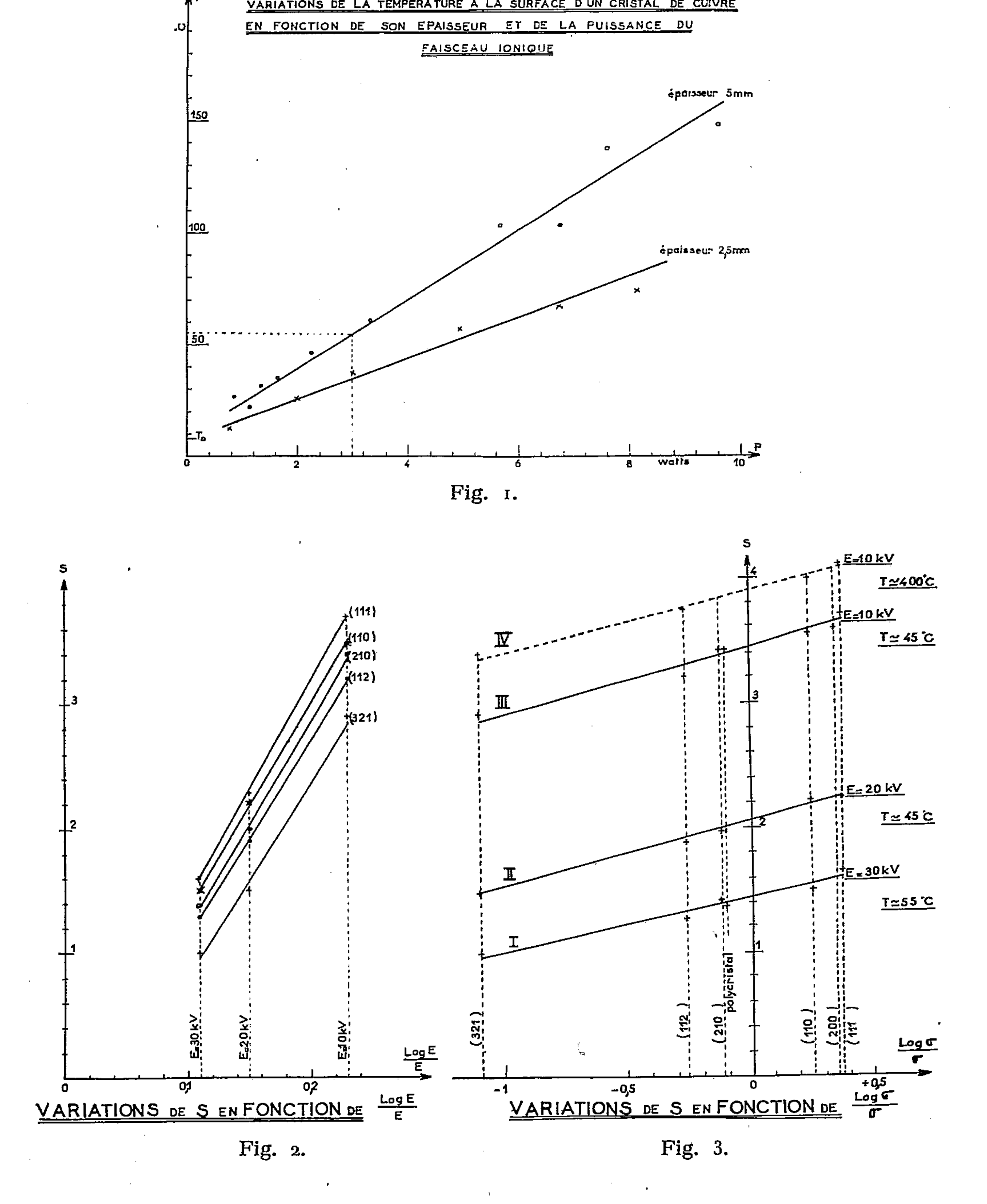


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Nous avons effectué trois séries d'expériences avec des tensions d'accélération de 10, 20 et 30 kV.

Or, N. V. Pleshivtsev [2] a déjà montré dans des conditions expérimentales très voisines des nôtres que S était proportionnel à Log E/E. Nous retrouvons ce résultat comme le montrent les courbes de la figure 2.

On constate d'autre part, que S diminue quand la densité σ du plan bombardé diminue. La densité σ étant définie comme le nombre d'atomes par unité de surface du plan considéré.

Les valeurs expérimentales trouvées entraînent entre S et σ la relation

$$S = k_1 \frac{\mathrm{Log}\,\sigma}{\sigma} + k_2.$$

comme en témoignent les courbes I, II, III, de la figure 3.

L'interprétation physique de cette relation ainsi que des coefficients k_1 et k_2 fera l'objet d'un travail ultérieur. On peut toutefois constater que les coefficients k_1 et k_2 dépendent *a priori* d'au moins trois facteurs : la nature de l'échantillon, l'énergie des ions, la température de l'échantillon.

Des expériences effectuées à 400°C avec des protons de 10 keV montrent que, dans ces conditions, la relation établie est toujours valable. Les résultats sont donnés par la courbe IV de la figure 3.

Il résulte de ces expériences que k_1 est sensiblement indépendant de l'énergie des ions et de la température dans le domaine exploré, et voisin de 0,5 pour le cuivre. De prochaines expériences montreront comment la nature de l'échantillon influe sur k_1 et probablement sur k_2 qui dépend déjà de l'énergie et de la température suivant des lois qui restent à préciser.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) CL. MAGNAN, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 592.

(2) N. V. PLESHIVTSEV, *J. Phys. Th. et Exp. Acad. U. R. S. S.*, (5), 37, 1959, p. 1233-1240.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet du pH sur le rendement en halogène dans les solutions de bromure de potassium ou de chlorure de potassium soumis à l'oxydation provoquée par les ultrasons.* Note de M. **Henri Gueguen**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action des ultrasons (U. S.) sur les solutions d'acides sulfurique ou perchlorique saturées d'oxygène, montre que le radical peroxyde HO_2 n'a pratiquement aucun rôle dans la production d'eau oxygénée par sonolyse de l'eau acidulée ([1]), ([2]). Dans ces solutions, les fluctuations de l'inégalité des charges positives et négatives sur les deux faces de la cavité lenticulaire, conséquence de la rupture brutale de la solution traversée par l'onde ultrasonore, étaient dues principalement aux ions tels que SO_4^{--}, SO_4H^-, ClO_4^-, d'une part, et H^+, d'autre part. Il était donc intéressant de reprendre les mêmes expériences, mais après avoir ajouté aux ions H^+ des ions positifs tels que K^+. L'effet de pH sur la sonolyse de l'eau est donc étudié soit dans les solutions de bromure de potassium, soit dans les solutions de chlorure de potassium en présence respective d'oxygène et d'argon.

Avant d'être exposées aux U. S., les solutions sont d'abord désaérées par ébullition sous vide, puis saturées du gaz choisi dans l'éprouvette même d'ultrasonation.

Le brome présent dans les solutions traitées a été dosé par spectrophotométrie de l'ion Br_3^- dans une solution de K Br à 10 % et de pH 2.

Le dosage du chlore dissous est effectué par l'*o*-tolidine suivant la méthode de Snel et éventuellement du bioxyde de chlore ([3]). L'eau oxygénée est titrée par photocolorimétrie du complexe jaune orangé qu'elle donne avec le sulfate de titane ([4]). Pour tenir compte du composé absorbant Br_3^-, on mesure à 406 μm d'abord la densité optique O_1 de la solution sans réactif puis celle de la solution après introduction du réactif, soit D. Si l'on admet qu'il y a additivité des densités optiques, celle du complexe jaune orangé est $D_2 = D - D_1$.

Les pH ont été vérifiés par un pH-mètre Radiometer.

Les conditions expérimentales concernant le volume et la température du liquide traité, le temps d'ultrasonnation ont déjà été indiquées ([2]). La puissance acoustique est de 14 W environ. Les courbes de la figure représentent les variations du rendement initial en halogène et en eau oxygénée en fonction du pH dans HCl en présence de KCl = 1 M sous argon (*fig.* 1), sous oxygène (*fig.* 2) — dans H_2SO_4 en présence de KBr = 10^{-1} M sous argon (*fig.* 4), sous oxygène (*fig.* 3).

On peut remarquer (*fig.* 1 et 2) que le rendement des produits d'oxydation dans les solutions de Cl^- est moins important en l'absence des ions

positifs K^+ lorsque le pH passe de la valeur 0 à la valeur 0,3, cette variation des rendements étant particulièrement importante sous oxygène.

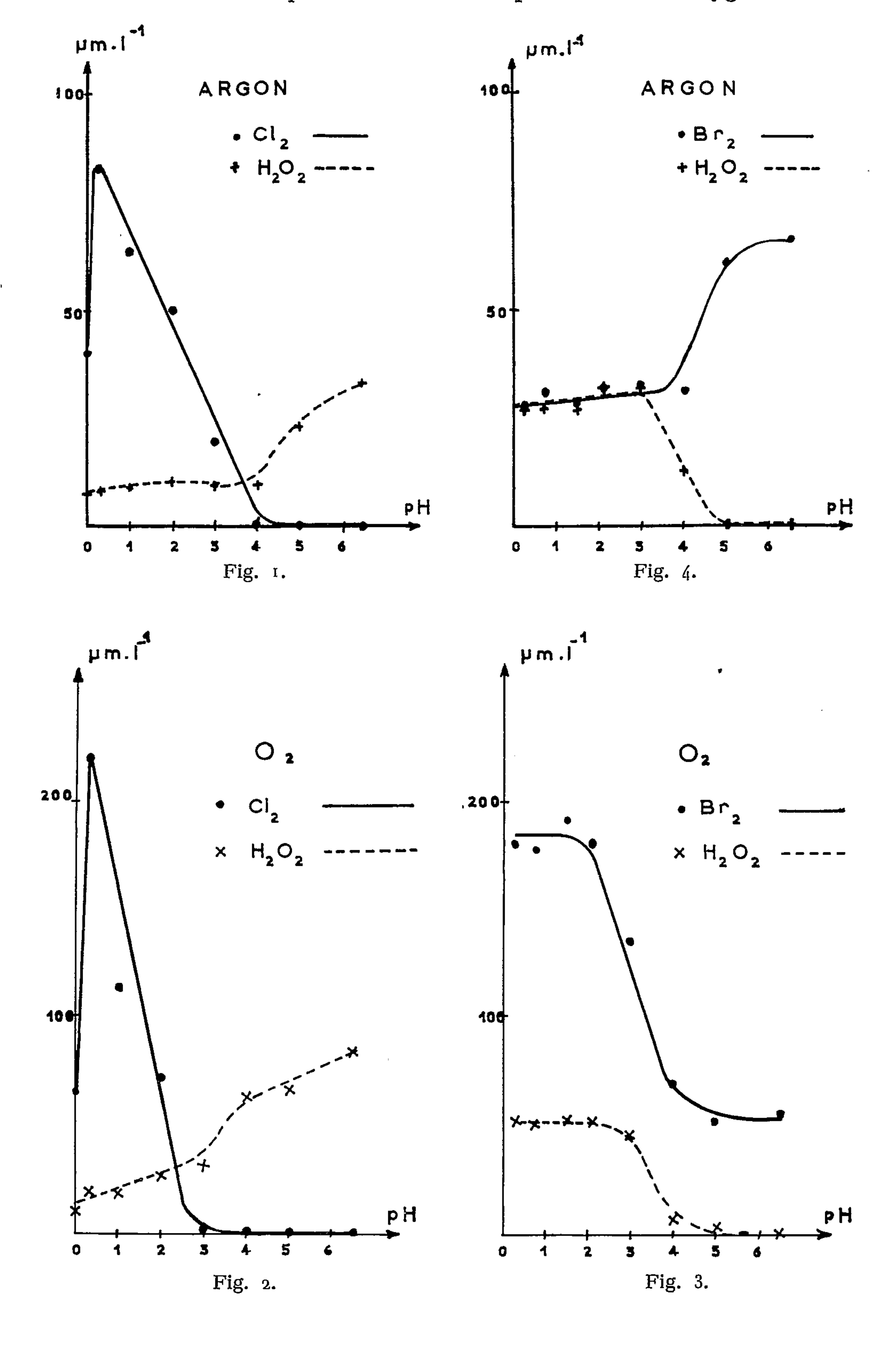


Fig. 1.

Fig. 4.

Fig. 2.

Fig. 3.

En milieu sulfurique à pH 0,3 et sous oxygène, le rendement en H_2O_2 est en l'absence de ions K^+ de 108 μml^{-1} tandis que dans les solutions de KBr 10^{-1}M les rendements, toutes choses égales d'ailleurs, sont de 50 μml^{-1} en H_2O_2 et de 180 μml^{-1} en Br_2. En milieu neutre sous oxygène les rendements étaient dans l'eau pure de 114 μml^{-1} en H_2O_2, dans le second milieu de 0 μml^{-1} en H_2O_2 et de 55 μml^{-1} en halogène. Il est alors difficile d'expliquer les résultats sans admettre l'intervention du radical peroxyde HO_2 à la suite de la sonolyse de l'eau dans les solutions salines acidulées ([5]), ([6]).

Par ailleurs, la comparaison des figures 1 et 4 fait apparaître une différence importante entre les bromures et les chlorures quand on envisage l'influence du pH sur l'oxydation sous argon des capteurs Br^- ou Cl^-. Les ions Br^- subissent une oxydation à peu près indépendante des pH acides, du moins en milieu sulfurique. Au contraire, le rendement d'oxydation des ions Cl^- varie linéairement avec le pH dans une zone comprise entre 0,3 et 4.

L'expérience montre encore que l'apport des ions H^+ dans les solutions de Cl^-, non plus par un acide mais par des ions NH_4^+, accroît à pH 4,6 le rendement de l'halogène aussi bien sous argon que sous oxygène.

([1]) M. Haïssinski et A. Mangeot, *Nuovo Cimento*, 10, n° 4, 1956, p. 1086.

([2]) H. Guéguen et M. Lefort, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1644; H. Guéguen, *Ibid.*, 253, 1961, p. 647.

([3]) F. Snell et C. Snell, *Colorimetric methods of analysis*, New York, 1955, p. 475.

([4]) P. Bonnet-Maury et M. Lefort, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 173.

([5]) H. Guéguen, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2359.

([6]) M. Haïssinski et Mlle R. Julien, *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 666.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Nouvelle méthode d'étude cinétique par chromatographie en phase vapeur de réactions sous forte pression; application à la polymérisation.* Note (*) de MM. **Alain Guyot**, **Charles Blanc**, **Jean-Claude Daniel** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

A un milieu réactionnel sous pression, on ajoute un constituant inerte possédant une tension de vapeur voisine de celle du réactif dont on veut suivre la consommation. A intervalles de temps convenables, des prélèvements sont effectués dans la phase gazeuse surmontant le milieu réactionnel, et analysés par chromatographie en phase vapeur. Deux exemples sont donnés à propos des polymérisations du propylène et du butadiène.

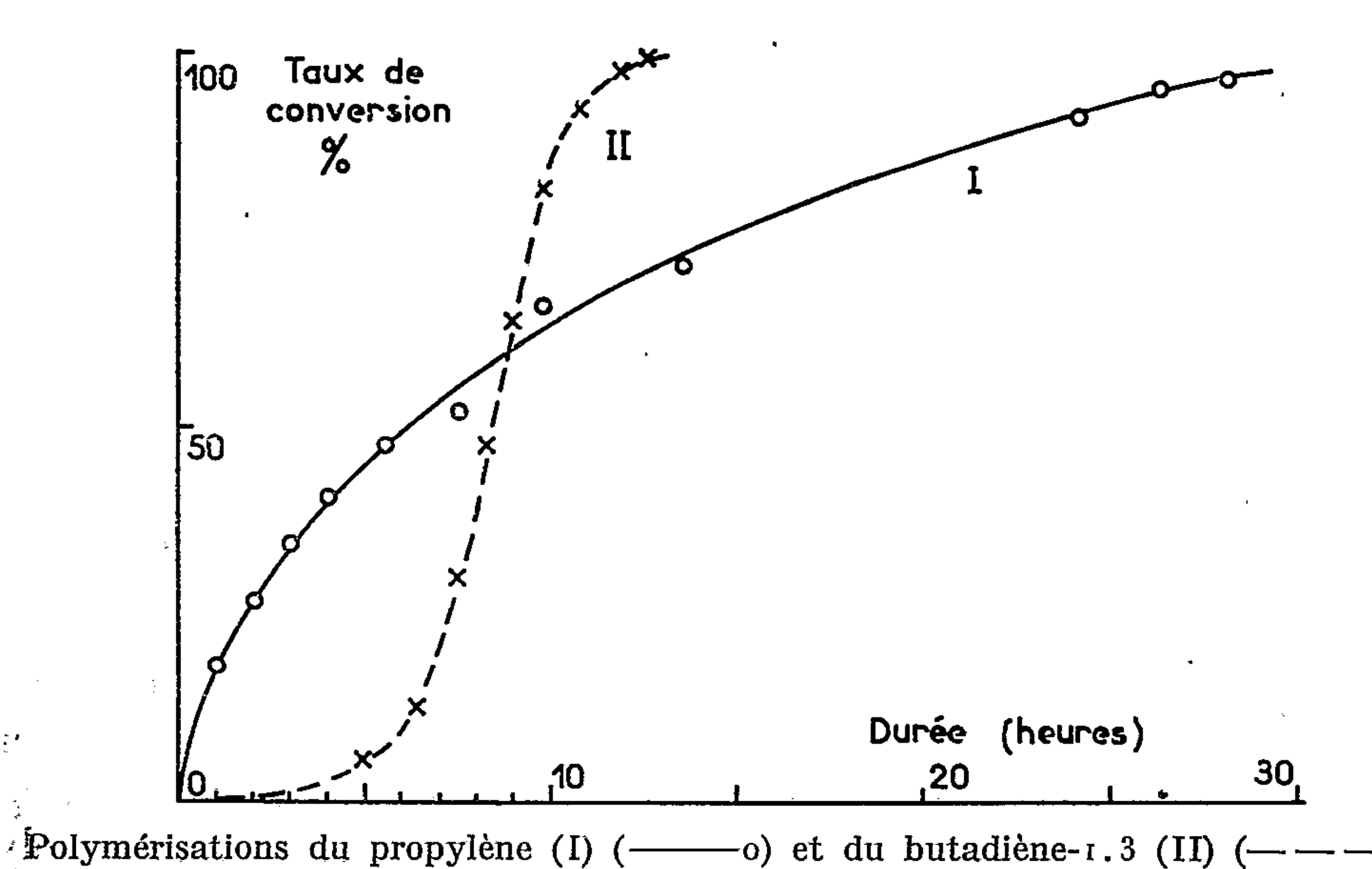
L'étude cinétique d'une polymérisation réalisée en autoclave est toujours délicate. Trois types de mesures peuvent être utilisées : calorimétriques, dilatométriques et pondérales. Les deux premières permettent un enregistrement continu mais il est souvent difficile de relier l'effet observé au taux de réaction, et l'application de ces méthodes aux essais effectués sous haute pression pose des problèmes technologiques très complexes. La méthode pondérale est sûre, directe mais discontinue, et nécessite la séparation du polymère; de plus, à l'échelle du laboratoire, les prises d'essais perturbent le système et imposent des corrections.

La méthode que nous avons mise au point, simple et rapide bien que discontinue, est adaptée aux opérations effectuées sous haute pression et n'apporte qu'une perturbation négligeable au système. Elle consiste à analyser par chromatographie en phase vapeur un prélèvement effectué dans la phase gazeuse surmontant le milieu de polymérisation. Outre sa charge normale, l'autoclave doit contenir un composé inerte vis-à-vis de la polymérisation et dont la tension de vapeur soit voisine de celle du monomère (par exemple : le butane normal pour le butadiène, le propane pour le propène). La proportion pondérale de ce composé, par rapport à la charge totale, reste constante tout au long de l'expérience, alors que la proportion de monomère varie. Le chromatogramme enregistré comporte, pour chaque composant du mélange analysé, un pic dont la hauteur est pratiquement proportionnelle à la concentration. Ici, l'analyse étant limitée au monomère et au composé inerte, on obtient deux pics; le rapport de leur hauteur donne la composition relative de la prise d'essai. Celle-ci est en général différente de la composition du milieu réactionnel, mais, dans tous les cas examinés, il a été vérifié qu'elle lui est proportionnelle, à température constante. Si donc l'on appelle R_0 le rapport initial des hauteurs de pics (monomère/composé inerte), et R_t le même rapport à l'instant t, le degré d'avancement de la réaction à l'instant t (pour-cent de conversion) sera donné par l'expression $\rho = 100\,(1 - R_t/R_0)$.

La seule modification qu'il est nécessaire d'apporter à l'autoclave est une vanne faisant communiquer la phase gazeuse interne avec une cellule à

prélèvement. L'ouverture de cette vanne pendant un temps très court assure la purge et le remplissage de la cellule qui est ensuite fermée et introduite dans le circuit d'un chromatographe classique [1]; le résultat est obtenu en quelques minutes [2]. Le volume de la cellule étant de l'ordre de 1 cm^3, la perturbation apportée au système par une série de prises est négligeable dans la plupart des cas. Si la pression régnant à l'intérieur de l'autoclave est élevée, il faut utiliser soit un système de sas formé par deux vannes en série, soit une vanne micrométrique. Si la pression au contraire est faible, il est aisé de faire le vide dans la cellule avant de la relier à l'autoclave.

Les deux exemples suivants illustrent la méthode.



Polymérisations du propylène (I) (——— o) et du butadiène-1.3 (II) (— — — ×).

La polymérisation du propylène est effectuée à l'aide d'un catalyseur du type Philips [3] dans un autoclave de 125 cm^3 monté dans une étuve à secousse thermostatisée à 100 $\pm$ 1°C. Le catalyseur est enfermé dans une ampoule en verre placée à l'intérieur de l'autoclave, qui reçoit, en outre, 26,77 g de propylène et 8,93 g de propane, compte tenu du fait que le propylène commercial contient du propane et *vice versa*; les réactifs ont été préalablement analysés par chromatographie. Lorsque la température désirée est atteinte (la pression étant de 45 kg/cm^2), une première prise permet de déterminer R_0; l'ampoule de catalyseur est alors brisée et des prises effectuées à intervalles de temps réguliers donnent R_t. La courbe cinétique obtenue est décrite dans la figure 1 (courbe I).

La polymérisation du butadiène-1.3 est réalisée dans un autoclave de 1,5 l où sont ajoutés au catalyseur et au solvant (cyclohexane) 10,7 g de butadiène et 5,4 g de *n*-butane. L'autoclave est placé dans l'étuve à secousse thermostatisée à 85 $\pm$ 1°C. La polymérisation ne commençant qu'après une période d'induction assez longue, R_0 est déterminé dès que

la température désirée est atteinte. Les résultats sont représentés par la courbe II de la figure 1.

Dans les deux cas, le rendement final déterminé par la méthode est en accord excellent (< 1 %) avec le rendement réel déterminé par pesée. Des études cinétiques plus complètes relatives aux deux exemples cités seront publiées ultérieurement.

Cette méthode n'est pas nécessairement limitée à l'étude des polymérisations. Elle est particulièrement bien adaptée au cas des réactifs gazeux, mais doit pouvoir s'appliquer à tous les réactifs possédant une tension de vapeur appréciable.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) L. DE MOURGUES et J. CAPONY, *Journées internationales de Chromatographie*, Paris, 13-15 juin 1961, p. 66.

(2) Les dosages chromatographiques ont été mis au point par MM. de Mourgues et Rochina.

(3) J. P. HOGAN, Brevet U. S. nº 2.825.721, 4 mars 1958.

(Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S., Lyon-Villeurbanne).

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation et l'hydrolyse de quelques esters pyrophosphoriques condensés.* Note (*) de MM. **Aurelio Munoz** et **Jean-Pierre Vives**, présentée par M. Georges Champetier.

Les monoesters de l'acide phosphorique réagissent sur le dichlorure pour donner des polymères pyrophosphoriques. Ces polymères insolubles dans les solvants courants sont facilement hydrolysables et donnent naissance, suivant les cas, soit à de l'acide diphénylpyrophosphorique, soit à un mélange des acides éthylphosphorique et diéthylpyrophosphorique.

Poursuivant les recherches sur la polycondensation des dichlorures d'aryl ou d'alcoylphosphoryle avec les composés à doubles fonctions, nous avons étudié l'action des dichlorures de phénylphosphoryle et d'éthylphosphoryle (I) avec les diacides correspondants (II).

$$\underset{\text{(I)}}{Cl_2P(\to O)OR} + \underset{\text{(II)}}{(HO)_2P(\to O)OR} \rightarrow \underset{\text{(III)}}{\left[-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{\underset{\underset{OR}{|}}{P}}-O- \right]_n} + n\,HCl$$

$$R = C_6H_5, \quad C_2H_5-$$

Préparation des monomères. — Le phosphate monophénylique et le phosphate monoéthylique ont été obtenus à partir du dichlorophosphate de phényle [1] et du dichlorophosphate d'éthyle [2] respectivement dans les conditions suivantes :

A 1 mole de dichlorure refroidi entre —20 et —30° nous ajoutons 2 moles d'eau. On agite l'émulsion et laisse remonter la température suffisamment pour obtenir une phase homogène tout en évitant que la réaction s'emballe. Le mélange est maintenu pendant plusieurs jours à la température ambiante sous agitation et sous un vide léger pour entraîner le gaz chlorhydrique formé.

L'acide phénylphosphorique a été purifié par recristallisations successives dans le nitrométhane. On obtient un produit fondant à 98° (P trouvé 17,67 pour calculé 17,81).

L'acide éthylphosphorique est purifié par dissolution dans l'éther anhydre et reprécipitation par le benzène. Après plusieurs opérations successives, on obtient un acide dont le pourcentage en phosphore est de 24,56 pour 24,6 calculé.

Préparation des polymères. — Une mole de diacide et une mole de dichlorure sont introduites dans un réacteur « Pyrex » muni d'un dispositif d'agitation sous vide. Le mélange est agité vigoureusement, chauffé au bain-marie, sous une légère dépression qui facilite le départ de l'acide chlorhydrique.

Dès que le milieu réactionnel s'épaissit, la pression est abaissée de 1 à 2 mm Hg. La condensation est poursuivie pendant plusieurs jours jusqu'à ce que la masse ne donne plus de précipité avec le nitrate d'argent en milieu faiblement nitrique.

1° L'acide monoéthylique et le dichlorure d'éthylphosphoryle commencent à réagir vers 40°. Leur condensation, très facile, conduit à des résines très dures ne renfermant pas de chlore, insolubles dans l'éther, le benzène, l'éther de pétrole et les solvants chlorés usuels.

Les pourcentages en carbone, hydrogène et phosphore calculé pour le motif

$$-O-\underset{\underset{O-C_2H_5}{|}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}}-O-$$

sont : calculé %, P 28,7; C 22,22; H 4,62; trouvé %, P 28,65; C 21,95; H 5,01.

2. La réaction de l'acide monophénylphosphorique avec le dichlorure correspondant débute vers 80-90°. La condensation est moins aisée que dans le cas précédent, la masse devient visqueuse mais ne durcit pas.

Le produit brut est dissous dans un peu de benzène et reprécipite à l'éther. Après avoir répété ce processus trois ou quatre fois, on obtient une poudre amorphe qui fond à 100°. Calculé %, P 19,95; C 46,15; H 3,20; trouvé %, P 19,5; C 45,83; H 3,41, pour le motif

$$-O-\underset{\underset{O-C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}}-O-$$

Les spectres infrarouges de ces deux polymères n'ont pas de bandes correspondantes au groupement P-OH ce qui est en accord avec les résultats analytiques.

Ceci est intéressant à souligner car, contrairement aux réactions de polycondensation d'un dichlorure avec un diol ([3]), il ne semble pas qu'il y ait de réactions secondaires de clivage de la liaison ester par l'acide chlorhydrique; apparemment les esters primaires sont moins sensibles que les esters tertiaires à une telle réaction.

Hydrolyse. — 1° Le polypyrophosphate de phényle se dissout dans l'eau. Le dosage potentiométrique de l'acidité de la solution indique une seule acidité, correspondant à une fonction acide par atome de phosphore. De ces solutions nous avons précipité un sel de baryum dont la composition correspond à celle du sel de baryum de pyrophosphate diphénylique.

```
       O       O
       ↑       ↑
  C6H5P—O—P—OC6H5
       |       |
       O       O
        \Ba/
```

Calculé %, P 13,31; Ba 29,51; trouvé %, P 13,15; Ba 28,91.

L'hydrolyse de ce polymère qui est très rapide s'arrête au stade de l'acide diphénylpyrophosphorique.

2° Le polypyrophosphate d'éthyle se dissout dans l'eau avec un léger échauffement; la solution perd très rapidement de sa viscosité initiale. Le précipité obtenu par action du chlorure de baryum n'est pas un composé défini. Sa composition (pourcentage en baryum et phosphore) se place entre celle du sel de baryum de l'acide monoéthylphosphorique et celle du sel de baryum de l'acide diéthylpyrophosphorique,

```
           O
           ↑ /O\
  C2H5O—P<      >Ba
             \O/
```

Calculé %, P 11,87; Ba 52,55.

```
          O       O
          ↑       ↑
  C2H5O—P—O—P—OC2H5
          |       |
          O       O
           \Ba/
```

Calculé %, P 16,77; Ba 37,18.

Précipité obtenu; calculé %, P 13,7; Ba 46,21.

Il se peut que dans ce cas l'hydrolyse conduise à un mélange des acides monoéthylphosphorique et diéthylpyrophosphorique.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) G. Jacobsen, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 8, 1875, p. 1519-1523.

(2) J.-P. Vives et F. Mathis, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1879.

(3) J.-P. Vives, J. Navech et J. Petit, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 922.

(*Laboratoire de Chimie-Agrégation, Faculté des Sciences de Toulouse* et *Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de poly-p-phénylènes oligomères.* Note (*) de MM. **Marcel Jozefowicz** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

Méthode de synthèse de poly-*p*-phénylènes oligomères par oxydation de dérivés dilithiés du benzène et du diphényle. L'action de l'oxygène donne des produits hydroxylés, alors que l'oxydation par le bromure de cobalt (II) conduit à des produits poly-*p*-phényléniques oligomères dont la conductivité a été mesurée.

Une préparation de divers termes de la série des poly-*p*-phénylènes a été entreprise, afin d'obtenir des polymères très stables, susceptibles de présenter, éventuellement après traitement, des propriétés de conductivité ou de semi-conductivité importantes.

A l'exclusion des procédés thermiques et radiochimiques, la plupart des méthodes chimiques de synthèse décrites ([1]), ([2]), ([3]) consistent en une réaction de doublement provoquée par l'action d'un oxydant faible sur un dérivé, fréquemment organométallique, de l'un des premiers termes de la série. Nous avons employé un procédé similaire, partant de dérivés organométalliques disubstitués, de sorte que, par une réaction analogue à une polycondensation, il se forme un composé macromoléculaire. Les dérivés organométalliques utilisés ont été le *p*-phénylène dilithium et le 4.4'-dilithium diphényle, préparés par interconversion du N-butyllithium avec les dérivés bromés phényliques correspondants ([4]).

La préparation du N-butyllithium a été effectuée selon Gilman et coll. ([5]) par action du bromure de N-butyle sur le lithium métallique dans l'éther de pétrole anhydre en atmosphère d'azote sec. Les seules modifications apportées dans la réaction d'interconversion aux indications des auteurs précités, ont consisté à opérer entièrement en atmosphère d'argon et à purifier les organolithiens obtenus, afin d'éliminer les composés monofonctionnels. Ceci est réalisé par filtration sous pression d'argon du dérivé dilithié solide obtenu, suivie d'abondants lavages alternés à l'éther de pétrole et à l'éther, le contrôle de pureté étant effectué par vérification de l'absence de dérivés organolithiens dans les dernières solutions de lavage.

L'oxygène et le bromure de cobalt anhydres ont été choisis comme agents oxydants des composés dilithiés sur la base des résultats obtenus antérieurement par Müller et Töpel ([1]), Hock et Ernst ([6]) lors de l'oxydation des dérivés monolithiés aromatiques par l'oxygène, et par Wittig et Lehman ([2]) au cours de l'oxydation du 2.2'-dilithium diphényle par divers halogénures métalliques.

L'oxydation par l'oxygène de l'air, des dérivés organodilithiens à l'état solide, est une réaction explosive même à — 150°. Par contre, le barbotage d'air, puis d'oxygène secs, dans une suspension des dérivés dilithiés

dans l'éther ou l'éther de pétrole, à température ordinaire, ne détermine qu'une oxydation lente. Ces réactions ont conduit à la formation quasi quantitative d'hydroquinone à partir du *p*-phénylène dilithium, et à celle de mélanges en proportions variables de *p*-quaterphényle et de dérivés hydroxylés du diphényle et du *p*-quaterphényle dans le cas du 4.4'-diphényle dilithium.

L'oxydation par le bromure de cobalt a été réalisée, en atmosphère d'argon, en ajoutant un excès de solution éthérée de bromure de cobalt anhydre à une suspension de l'organodilithien dans l'éther; après ébullition au reflux pendant plusieurs jours en atmosphère d'argon, on obtient :

$$n\text{-Li Ar Li}) + (n-1)\text{Co Br}_2 \rightarrow \text{Li(Ar)}_n\text{Li} + (n-1)\text{Co} + 2(n-1)\text{Br Li},$$

où Ar représente les groupes *p*-phénylène ou 4.4'-diphénylène.

Le bromure de cobalt anhydre a été préparé [7] par action du brome sec sur le cobalt dans l'éther anhydre. Afin d'obtenir la nécessaire dessiccation poussée de la solution de bromure de cobalt, une faible quantité de N-butyllithium a été ajoutée à la solution avant l'emploi : le butyllithium agit d'abord comme déshydratant, et l'excès est consommé par une partie du bromure de cobalt; aucun des composés formés n'est susceptible d'entraîner de réactions parasites lors de l'oxydation ultérieure par la solution de bromure de cobalt.

Les produits poly-*p*-phényliques formés sont traités à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique dilué. L'éther est ensuite chassé par distillation, et les produits insolubles sont récupérés par filtration, abondamment lavés à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, séchés et pesés.

Les rendements obtenus, calculés en fonction de la quantité de dérivé dibromé utilisé, ont été de 80 % du rendement théorique en utilisant le paraphénylène dilithium et de 50 % avec le 4.4'-diphényle dilithium. Les produits insolubles obtenus ont été épuisés à l'alcool, au Soxhlet, pendant 200 h, puis à l'éther pendant 400 h; les fractions solubles ont été soumises à des recristallisations fractionnées pour identification. Les divers produits séparés ont été ensuite identifiés par spectrophotométrie infrarouge et ultraviolette.

On peut en déduire que dans les préparations à partir du paraphénylène dilithium, environ 60 % du produit brut sont constitués par des mélanges d'oligomères insolubles dans l'éther, formés de chaînes comportant en moyenne sept à huit noyaux benzéniques. Certaines chaînes doivent porter un ou deux hydroxyles et il y a en moyenne un OH pour 30 noyaux benzéniques. Les autres produits, solubles dans l'éther, sont formés de di, *p*-ter, *p*-quaterphényle. Les préparations à partir du 4.4'-diphényle dilithium donnent des résultats similaires, mais leur caractère hydrocarboné est moins certain.

La conductivité des oligomères préparés précédemment a été déterminée en opérant sur des pastilles des produits, comprimées à 100 kg/cm^2,

placées entre des électrodes de mercure, à 25°. Elle est faible et varie selon les échantillons entre 10^{-10} et 10^{-12} mho.cm^{-1}. Il semble que ces faibles valeurs de la conductivité soient dues au fait que le mélange des oligomères est trop riche en produits de degré de polymérisation faible.

Ceux-ci pourraient être éliminés en perfectionnant la réaction de préparation dans le sens d'une diminution du taux de réactions parasites de terminaison, ou par l'utilisation d'une méthode d'épuisement agissant efficacement sur les termes d'ordre supérieur à 4.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 72, 1939, p. 273.

(2) *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 90, 1957, p. 875.

(3) BUSCH et WEBER, *J. prakt. Chem.*, 1, 1936, p. 146.; WOODS et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5227; *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 312; KERN et coll., *Makromolekulare Chem.*, 31, 1959, p. 154 et 32, 1960, p. 198; G. CHAMPETIER et SMARZEWSKA, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 891; BERLIN et coll., *Vysokomol. Soediniya*, 2, 1960, p. 1839; *Khim. Prom.*, 1960, p. 444; *Uspekhi. khim.*, 24, 1960, p. 1189.

(4) GILMAN, LANGHAM et MOORE, *A. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2327.

(5) GILMAN, LANGHAM et MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1499.

(6) GILMAN, LANGHAM et MOORE, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 92, 1959, p. 2716.

(7) DUCELLIEZ et RAYNAUD, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 576; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, IV, 13, p. 815; *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 2002.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature de l'eau dite de cristallisation de certains sulfates.* Note de M[lle] **Nicole Lendormy**, présentée par M. Jean Lecomte.

En se servant de l'analyse thermogravimétrique, de l'analyse thermique différentielle, de la spectrophotométrie infrarouge, l'auteur a montré que les sulfates minéraux monohydratés du type $M_2SO_4.H_2O$ sont des sels de l'acide mésosulfurique ne renfermant pas d'eau de cristallisation. D'ailleurs les schönites ne sont pas des sulfates doubles hexahydratés, mais des complexes hexacoordonnés de l'acide orthosulfurique contenant deux molécules d'eau de constitution.

Ce travail s'insère dans une série de recherches entreprises par J. Lecomte et C. Duval pour analyser qualitativement et quantitativement l'eau contenue dans les produits minéraux. Le présent travail est relatif à une série de sulfates simples et à une série de sulfates doubles. On sait depuis Pickering ([1]) qui a étudié le système SO_3-H_2O qu'il existe cinq acides sulfuriques, en particulier l'acide méso H_4SO_5 et l'acide ortho H_6SO_6, qui vont nous intéresser ici, bien que jusqu'à présent la plupart des auteurs fassent dériver tous les sulfates connus de l'acide méta H_2SO_4. Il est remarquable cependant que les sels du type $M_2SO_4.H_2O$ ne laissent dégager cette molécule d'eau supposée qu'à des températures assez élevées, et même la Kiesérite la conserve inaltérée depuis des siècles. Il n'est pas rare de trouver, en Chimie minérale, des sels anhydres qui cependant dégagent de l'eau par chauffage, formée par interaction de deux groupements OH dans une même molécule ou entre deux molécules voisines; c'est le cas du phosphate disodique, qui conduit au pyrophosphate tétrasodique par une réaction connue. On peut alors se demander si un sulfate comme $MgSO_4.H_2O$ contient véritablement de l'eau de cristallisation.

Pour s'en rendre compte, on recourt, d'une part, au spectre infrarouge sur poudre, entre le visible et 30 μ environ, et, d'autre part, on remplace la molécule supposée d'eau par une molécule d'eau lourde, et l'on compare les spectres des sulfates anhydres, monohydratés et monodeutérés. Nous avons opéré avec les sulfates des métaux suivants : nickel, cobalt, magnésium, cadmium, zinc, maganèse, cuivre et lithium, en suivant la déshydratation dans le four d'une thermobalance Chévenard. Les produits deutérés se préparent en abandonnant dans une boîte à gants privée de vapeur d'eau légère, les sulfates anhydres correspondants dans une capsule contenant de l'eau lourde à 98 %, puis en chauffant les hydrates obtenus dans le four de la même thermobalance jusqu'à obtention du monodeutérohydrate. Le tableau des maximums d'absorption des fréquences obtenues est publié dans un autre recueil ([2]).

La bande habituelle de l'eau, vers 6 μ n'apparaît pas dans nos spectres avec les monohydrates, par contre les bandes caractéristiques de OH sont nettement visibles vers 3 μ. Les vibrations triplement dégénérées du

groupe SO_4 anhydre sont légèrement déplacées; les fréquences relatives à OH se déplacent par deutération dans le rapport prévu, et les fréquences ν_1 et ν_2, interdites pour le groupement SO_4 en absorption infrarouge, sont visibles; de plus la fréquence ν_2 se dédouble. Ces résultats nous montrent que les sulfates minéraux dits monohydratés doivent s'écrire, au moins symboliquement, $M_2SO_5H_2$ ou, d'une manière plus précise, $M_2SO_3(OH)_2$ sans penser toutefois qu'il s'agisse là de sels basiques.

Nous avons étudié ensuite des sels du type $MSO_4.M'_2SO_4.6H_2O$, en portant surtout notre attention sur le dérivé de nickel et potassium : $NiSO_4.K_2SO_4.6H_2O$. Une telle manière de présenter la formule nous paraît douteuse pour les raisons suivantes; le spectre infrarouge accuse bien la présence de molécules d'eau réelles se déplaçant par deutération avec le rapport des fréquences voisin de $\sqrt{2}$. Toutefois, on observe aussi des fréquences relatives au groupement OH, exactement comme dans le cas de l'alun de chrome, dont la structure a été établie par M. Harmelin ([3]). En solution aqueuse saturée, une schönite montre seulement la présence de trois ions. Une expérience de migration effectuée dans un tube à robinets décrit par C. Duval ([4]) décèle la présence de nickel et d'ions SO_4^{--} vers la branche anodique; de potassium vers la branche cathodique. La déshydratation, suivie à des vitesses de chauffe différentes dans le four de la thermobalance Chévenard, ne révèle pas, il faut le dire, une différence aussi nette que dans le cas des aluns; quatre molécules d'eau semblent d'abord s'échapper, mais au-dessus de 100°, puis deux autres plus lentement. Par contre, l'analyse thermique différentielle, réalisée par chauffage à 400°/h, présente sur le graphique deux pics endothermiques nettement séparés, l'un vers 150° pour quatre molécules d'eau, l'autre à 215° pour le départ des deux dernières molécules d'eau. Ces résultats permettent de proposer une formule plus proche de l'expérience : $K_2[Ni(SO_6H_4)_2.2H_2O]$ déjà annoncée par C. Duval en 1934 ([4]). Par analogie avec les aluns, nous pensons que les deux molécules d'eau se trouvent en position *trans* sur l'octaèdre de Werner.

([1]) J. Pickering, *J. Chem. Soc.*, 57, 1890, p. 338.

([2]) *Chimie analytique* (sous presse).

([3]) M. Harmelin, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, novembre 1958; M. Harmelin et C. Duval, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1123; *Mikrochim. Acta*, 5, 1960, p. 863.

([4]) C. Duval, *Documentation Scientifique*, mai 1935; Mémoire déposé le 1er novembre 1936 pour le prix des Industries chimiques; *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 1020; *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2175.

(*École Nationale supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition nucléophile des α-cétols secondaires sur l'acrylonitrile.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Pierre Brison**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyanoéthylation des α-cétols secondaires aliphatiques et cyclohexaniques a lieu par mobilisation de l'hydrogène non fonctionnel du carbone alcoolique du cétol.

Nous avons précédemment montré ([1]) que, dans la réaction de Michael entre α-cétols secondaires et cétones α-éthyléniques, c'était l'hydrogène non fonctionnel porté par le carbone alcoolique du cétol qui s'éliminait sous l'action d'une base pour former le carbanion s'additionnant ensuite sur la liaison éthylénique de la cétone.

Il en est encore de même si l'on fait agir les α-cétols secondaires sur le nitrile acrylique; il se forme des nitriles γ-alcools tertiaires δ-cétoniques (I), selon le mécanisme suivant :

$$\text{R—CO—CHOH—R}' + \text{B}:^- \rightarrow \text{BH} + \text{R—CO—}\bar{\text{C}}\text{(OH)—R}'$$

$$\text{R—CO—}\bar{\text{C}}\text{(OH)—R}' + \text{CH}_2\text{=CH—CN} \rightarrow \text{R—CO—C(OH)(R}')\text{—CH}_2\text{—}\bar{\text{C}}\text{H—CN}$$

$$\text{R—CO—C(OH)(R}')\text{—CH}_2\text{—}\bar{\text{C}}\text{H—CN} + \text{BH} \rightarrow \underset{\text{(I)}}{\text{R—CO—C(OH)(R}')\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CN}}$$

Ayant constaté le caractère acide des α-cétols secondaires (pH de l'ordre de 4), nous avons déterminé cette acidité en traçant les courbes de neutralisation de l'α-cyclohexanolone en solution aqueuse par une solution diluée de soude, le pH étant mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Les valeurs de pK_A obtenues se situent entre 6 et 7, ce qui permet de placer la cyclohexanolone, dans l'échelle des composés à hydrogène mobile, entre la diacétylacétone ($pK_A = 6$) et le malonate d'éthyle ($pK_A = 8$).

Parmi les résultats obtenus, nous signalerons ceux donnés par la *pentanol-2 one-3* et la *cyclohexanol-1 one-2*. Avec le premier de ces composés, on aboutit au nitrile cétolique (II). Avec le second cétol, l'obtention du nitrile cétolique (III) n'a lieu que si la condensation avec l'acrylonitrile est faite en milieu anhydre (dans la pyridine par exemple); si l'on opère, en effet, en milieu hydro-alcoolique, le composé (III) s'hydrate aussitôt formé et l'on isole alors uniquement l'amide correspondant (IV).

$$\underset{\text{(II)}}{\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—C(OH)(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CN}}$$

(III) : cyclohexane portant =O et, sur le carbone voisin, OH et $CH_2—CH_2—CN$

(IV) : cyclohexane portant =O et, sur le carbone voisin, OH et $CH_2—CH_2—CONH_2$

(V) (VI)

Par hydrolyse de (IV), on aboutit, non pas à l'acide (V), mais à la lactone (VI) qu'on peut aussi obtenir par action de la cyclohexanolone sur l'acrylate de méthyle, l'addition nucléophile étant suivie d'un départ spontané d'alcool méthylique.

Méthyl-4 heptanol-4 one-5 nitrile $C_8H_{13}O_2N$ (II) : liquide, $É_{0,5}$ 106-107°; d_4^{25} 1,040; n_D^{25} 1,4510. Le spectre infrarouge présente des bandes caractéristiques à 2,95 μ (OH), à 4,45 μ (CN) et à 5,8 μ (C=O).

Cyanoéthyl-1 cyclohexanol-1 one-2 $C_9H_{13}O_2N$ (III) : liquide huileux, $É_{0,3}$ 123°; d_4^{25} 1,160; n_D^{25} 1,4930; s'hydrate rapidement à l'air humide en l'amide correspondant.

Carboxyaminoéthyl-1 cyclohexanol-1 one-2 $C_9H_{15}O_3N$ (IV) : cristaux, F 177° (alcool); très soluble dans l'eau. Le spectre infrarouge montre des bandes caractéristiques à 2,95 μ (OH), à 5,8 μ (C=O) et à 3,15 et 6,1 μ ($CONH_2$) alors que la bande correspondant à la fonction nitrile a disparu.

Lactone de l'(hydroxy-1' céto-2' cyclohexyl)-3 propanoïque $C_9H_{12}O_3$ (VI) : aiguilles, F 59° (alcool absolu-éther de pétrole); $É_{0,3}$ 130°; *Oxime*, paillettes, F 124°; *semicarbazone*, cristaux, F 206°.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) J. COLONGE et P. BRISON, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2723.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de nitriles γ-éthyléniques.* Note (*) de M. **Henri Cottin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les homologues du pentène-4 nitrile sont préparés à partir du cyanacétate d'éthyle sodé, par action successive d'un halogénure d'alcoyle et du chlorure d'allyle. Après décarboxylation, on isole le nitrile.

Dans une Note déjà ancienne ([1]), nous avions indiqué la préparation du pentène-4 nitrile, à partir du cyanacétate d'éthyle et du chlorure d'allyle, et étudié sa réduction en amine et sa cyclisation en α-méthylpyrrolidine. Pour étendre ces réactions à des pentènes-4 nitriles α-alcoylés, nous avons été amené à préparer ces nouveaux nitriles à partir du cyanacétate d'éthyle, suivant la méthode décrite par Gagnon et ses collaborateurs ([2]). En faisant agir sur la cyanacétate d'éthyle sodé en milieu alcoolique, un halogénure d'alcoyle, le produit (I) obtenu est à nouveau sodé et, par action du chlorure d'allyle, on arrive assez facilement, et avec des rendements de 80 %, aux nouveaux esters : les α-alcoyl α-allylcyanacétates d'éthyle (II).

$$\underset{\text{(I)}}{\mathrm{H{-}\overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}}{-}CN}} \xrightarrow[\text{(Na)}]{CH_2{=}CH{-}CH_2Cl} \underset{\text{(II)}}{\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}}{-}CN}} \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{(III)}}{\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{CH}{-}CN}}$$

L'ordre de condensation des divers halogénures n'est pas indifférent au rendement de la réaction en esters attendus; nous avons déjà indiqué ([3]) la formation de dérivés diallylés lorsqu'on condense le chlorure d'allyle; il est donc indispensable d'opérer d'abord avec l'halogénure d'alcoyle saturé avant de faire réagir le chlorure d'allyle. Cependant, avec le radical butyle, il est difficile d'éviter la formation de dérivé dibutylé (25 %) et ce phénomène a été constaté par M. Lamant ([4]) dans l'action du bromure de butyle sur le sel monosodé du cyanacétate d'éthyle en solution dans le diméthylformamide.

Pour obtenir le nitrile (III), nous avons utilisé la méthode ordinaire de saponification par la soude à 10 % à froid. Cette méthode convient pour les premiers termes, mais pour saponifier les esters des allylbutyles et allylisopropyles cyanacétiques, il faut chauffer légèrement, et ce chauffage diminue le rendement de la réaction par formation de résidu goudronneux; la décarboxylation par pyrolyse de l'acide pâteux et sec, n'évite pas la décomposition du nitrile avec départ d'acide cyanhydrique. Les rendements sont parfois abaissés à 40 %.

Les tableaux suivants indiquent les principales constantes et les analyses des allyl-alcoylcyanacétates d'éthyle (tableau I) et des nitriles γ-éthyléniques α-alcoylés (tableau II).

TABLEAU I. — $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C(CN)(R){-}COOC_2H_5$.

R.	Formule brute.	É (°C/mm).	d_4^t.	n_D^t.	N % calc.	N % trouvé.
CH_3	$C_9H_{13}O_2N$	118/25	$0,972^{19}$	$1,4362^{19}$	8,38	8,02
C_2H_5	$C_{10}H_{15}O_2N$	120/22	$0,957^{19}$	$1,4351^{19}$	7,73	7,58
n-C_3H_7	$C_{11}H_{17}O_2N$	132/28	$0,949^{21}$	$1,4377^{21}$	7,17	7,26
Iso-C_3H_7	$C_{11}H_{17}O_2N$	130/23	$0,956^{20}$	$1,4423^{20}$	7,17	6,92
C_4H_9	$C_{12}H_{19}O_2N$	143/28	$0,936^{21}$	$1,4400^{21}$	6,70	6,82

TABLEAU II. — $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(CN)(R)$.

R.	Formule brute.	É (°C/mm).	d_4^t.	n_D^t.	N % calc.	N % trouvé.
CH_3	C_7H_9N	148/760	$0,832^{17}$	$1,4204^{17}$	14,73	14,43
C_2H_5	$C_7H_{11}N$	157/760	$0,822^{18}$	$1,4232^{18}$	12,84	12,75
n-C_3H_7	$C_8H_{13}N$	95/28	$0,836^{19}$	$1,4318^{19}$	11,38	11,72
Iso-C_3H_7	$C_8H_{13}N$	88/28	$0,834^{19}$	$1,4323^{19}$	11,38	11,67
C_4H_9	$C_9H_{15}N$	102/30	$0,838^{20}$	$1,4360^{20}$	10,21	9,80

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) R. PAUL et H. COTTIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1939, p. 626.

(2) P. E. GAGNON et coll., *Canad. J. Research*, 26, 1948, p. 503.

(3) H. COTTIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1061.

(4) M. LAMANT, Communication orale à la Société Chimique de France, Section « Rennes-Nantes-Angers », 6 mai 1961.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
École Nationale de Médecine et de Pharmacie, Angers.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des nitriles aromatiques δ-cétoniques. Passage aux pipéridines.* Note (*) de MM. **Rémi Longeray**, **Alain Vigier** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrogénation catalytique sous pression ordinaire des nitriles aromatiques δ-cétoniques conduit à des pipéridines, dont la structure a été vérifiée.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons signalé la préparation d'oxo-4 phényl-1 pentane carbonitriles, composés susceptibles de donner directement les pipéridines correspondantes par hydrogénation à la pression ordinaire en présence de nickel Raney (A); cette hydrogénation s'effectue dans l'alcool éthylique, la température étant maintenue à 50-60°. Nous avons cyclisé, suivant la même technique, des nitriles aromatiques dérivant de cétones cycliques (B). Henecka ([2]) a signalé une réduction du même type avec l'oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile sous pression (80 kg/cm²) à 100°.

```
                                            /CH2\
C6H5—CH—CN                           C6H5—CH      NH
   R\ |                        →       R\ |        |
     >C\    /CO—CH3           (A)        >C\     /CH—CH3
   R'/   \C/                           R'/   \ C /
       R''/ \R'''                          R''/  \R'''

        /CN                                 /CH2\
C6H5—CH                              C6H5—CH      NH
     |                         →          |        |
     CH2                      (B)        CH2      CH
       \CH/CO\(CH2)n                       \CH/ \(CH2)n

        /CN                                 /CH2\
C6H5—CH                              C6H5—CH      N
     |                         →          |       ||
     CH2\   /CO—CH3           (C)        CH2      C—CH3
         >C<                                \   /
   C2H5/    \CO2C2H5                         C
                                      C2H5/    \CO2C2H5
                                            (VI)

      /CH2\                     /CH2\                      /CH2\
C6H5—CH     N            C6H5—CH     N             C6H5—CH      NH
     |      ||       →        |      ||       →         |        |
     CH2    C—CH3   (D)       CH2    C—CH3              CH2      CH—CH3
       \  /                     \CH /                     \CH /
        C                         |                         |
C2H5/    \COOC2H5                C2H5                      C2H5
     (VI)                        (VII)                     (II)
```

Dans le cas où le radical R''' est remplacé par un groupement carbéthoxy ([2]), ([3]), on obtient la tétrahydropyridine (C).

Nous avons pu ainsi vérifier la structure pipéridinique des produits de réduction en synthétisant l'éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 pipéridine (II); par hydrogénation (C) l'acétyl-2 cyano-4 éthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle,

composé déjà décrit ([4]), conduit au carbéthoxy-3 éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 tétrahydro-3.4.5.6 pyridine (VI) qui, par saponification et décarboxylation (D) donne l'éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 tétrahydro-3.4.5.6 pyridine (VII) qu'on transforme en éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 pipéridine (II) par hydrogénation; les constantes, les picrates, et les spectres infrarouges du composé (II), préparé par les deux voies différentes (A et D) sont identiques.

Les résultats sont exprimés dans le tableau suivant :

Nitriles δ-cétoniques.	Produits d'hydrogénation.	Rdt %.
Oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile (R = R' = R'' = R''' = H)	Méthyl-2 phényl-5 pipéridine ([3])	79
Méthyl-3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile (R = R' = R'' = H; R''' = CH_3)	Diméthyl-2.3 phényl-5 pipéridine (I)	83
Éthyl-3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile (R = R' = R'' = H; R''' = C_2H_5)	Éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 pipéridine (II)	75
Diméthyl-2.2 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile (R = R' = CH_3; R'' = R''' = H)	Triméthyl-2.3.3 phényl-5 pipéridine (III)	76
(Cyclopentylone-2')-2 phényl-1 éthane carbonitrile ($n = 3$)	Cyclopentano-2.3 phényl-5 pipéridine (IV)	76
(Cyclohexylone-2')-2 phényl-1 éthane carbonitrile ($n = 4$)	Cyclohexano-2.3 phényl-5 pipéridine (V)	82
Acétyl-2 cyano-4 éthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle (R = R' = H; R'' = C_2H_5; R''' = CO_2Et	Carbéthoxy-3 éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 tétrahydro-3.4.5.6 pyridine (VI)	69

Diméthyl-2.3 *phényl*-5 *pipéridine* $C_{13}H_{19}N$ (I). — $É_1$ 101°; d_4^{25} 0,966; n_D^{25} 1,5297; picrate, F 240° (alcool).

Éthyl-3 *méthyl*-2 *phényl*-5 *pipéridine* $C_{14}H_{21}N$ (II). — $É_1$ 107°; d_4^{25} 0,972; n_D^{25} 1,5280; picrate, F 244-246° (alcool).

Triméthyl-2.3.3 *phényl*-5 *pipéridine* $C_{14}H_{21}N$ (III). — $É_{0,5}$ 87°; d_4^{25} 0,960; n_D^{25} 1,5239; picrate, F 203° (alcool).

Cyclopentano-2.3 *phényl*-5 *pipéridine* $C_{14}H_{19}N$ (IV). — $É_{0,5}$ 125-130°; d_4^{25} 1,026; n_D^{25} 1,5550; picrate, F 164° (alcool).

Cyclohexano-2.3 *phényl*-5 *pipéridine* $C_{15}H_{21}N$ (V). — $E_{0,5}$ 142-143°; F 47° (éther de pétrole); picrate, F 212° (alcool).

Carbéthoxy-3 *éthyl*-3 *méthyl*-2 *phényl*-5 *tétrahydro*-3.4.5.6 *pyridine* $C_{17}H_{23}O_2$ N(VI). — $É_{0,5}$ 132°; d_4^{25} 1,056; n_D^{25} 1,5238; picrate, F 129° (alcool).

Éthyl-3 *méthyl*-2 *phényl*-5 *tétrahydro*-3.4.5.6 *pyridine* $C_{14}H_{19}N$ ((VII). — $É_{0,5}$ 105°; d_4^{25} 0,988; n_D^{25} 1,5365; picrate, F 166° (alcool).

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) R. LONGERAY et J. DREUX, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3007.
([2]) H. HENECKA, *Chem. Ber.*, 82, 1949, p. 104.
([3]) N. F. ALBERTSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3816.
([4]) A. VIGIER et J. DREUX, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3598.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie*, 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques esters des acides éthyl, n-propyl, n-butyl, n-amyl, n-hexyl et cyclohexylboriques.* Note de M. **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Paul Pascal.

Préparations et principales constantes physiques de quinze esters alkylboriques.

Après avoir envisagé, dans le cadre d'une étude magnétooptique, le cas des esters orthoboriques $B(OR)_3$ [1], nous avons étudié un certain nombre d'esters alkylboriques $RB(OR')_2$ avec R = C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}, C_6H_{11}.

La plupart de ces esters n'ayant, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune description dans la littérature [2], [3], [4], [5], il nous a paru intéressant d'en préciser les préparations et d'en indiquer les principales constantes physiques.

D'une façon générale ces composés sont préparés soit par estérification de l'acide correspondant $RB(OH)_2$ soit par transestérification d'un ester de poids moléculaire inférieur.

La préparation des acides $RB(OH)_2$ se fait, conformément à la méthode de Snyder et coll. [6], par action du dérivé organomagnésien R.MgBr sur un très léger excès de borate de méthyle au sein de l'éther anhydre et à —70°. Le mélange réactionnel est traité, après un repos de 12 h, par une quantité convenable d'acide sulfurique à 10 %. Après décantation la couche aqueuse abandonnée pendant plusieurs jours laisse déposer des cristaux d'acide $RB(OH)_2$; la solubilité dans l'eau étant relativement faible, la quantité de produit ainsi récupérée reste minime. Au contraire, la couche éthérée permet d'isoler des quantités importantes soit d'acide soit d'ester alkylborique.

Dans le premier cas on ajoute 20 ml d'eau à l'extrait résultant de la concentration de la couche éthérée. Après évaporation de l'éther, le résidu laisse déposer, par refroidissement, des cristaux d'acide $RB(OH)_2$. Après filtration et recristallisation, les cristaux sont séchés sur acide sulfurique à 65 % [8]. Ils présentent alors les points de fusion instantanés suivants : 161-162° (R = C_2H_5); 105-106° (n-C_3H_7); 92-93° (n-C_4H_9); 93-94° (n-C_5H_{11}) 87-88° (n-C_6H_{13}); 115-116° (C_6H_{11}). Ces acides estérifiés par les alcools convenables conduisent aux esters correspondants.

Dans le deuxième cas, on obtient directement les esters $RB(OR')_2$ en ajoutant un excès d'alcool à l'extrait éthéré et en procédant à une distillation lente de l'ensemble. Le rendement est sensiblement plus élevé (45 à 70 %) que dans le premier cas (40 à 50 %). C'est ainsi que nous avons obtenu les esters nos 1, 4, 7, 8, 10, 12 et 14. La transestérification de ces composés nous a conduit aux autres esters envisagés (nos 2, 3, 5, 6, 9, 11, 13 et 15).

Notons ici que nous avons aussi préparé le composé n° 8 par la méthode de Brindley et coll. (3) c'est-à-dire par action du bromure de butylmagnésium sur le borate de butyle puis par distillation de la couche éthérée résultant d'une hydrolyse. L'échantillon obtenu est identique à celui résultant de la préparation indiquée précédemment mais le rendement de l'opération est sensiblement inférieur (40 %).

Tous les esters ont été purifiés par rectification en utilisant une colonne à douze plateaux. Ils se présentent sous forme de liquides incolores, miscibles aux solvants organiques usuels (éther, acétone, benzène, etc.). Nous avons pu constater qu'aucun de ces esters ne forme de composé d'addition avec la pyridine. Si, d'autre part, il est toujours possible de régénérer les acides $RB(OH)_2$ par hydrolyse des esters correspondants $RB(OR')_2$, il apparaît que ceux-ci sont beaucoup moins sensibles aux traces d'humidité que les esters orthoboriques $B(OR)_3$.

Les principales constantes physiques de ces esters se trouvent rassemblées dans le tableau I. Nous avons aussi indiqué la teneur en bore de ces produits déterminée, suivant la méthode de Pflaum et Wenzke (7), par fusion oxydante à la bombe de Parr et dosage volumétrique de l'acide borique en présence de mannite.

TABLEAU I.

N°	Formule.	É (°C/mm).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	B % calc.	B % trouvé.
1.	$C_2H_5B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	92/20	0,8238	1,4080	5,81	5,77
2.	$C_2H_5B(O\text{-}n\text{-}C_6H_{13})_2$	133/10	0,8212	-	4,47	4,45
3.	$C_2H_5B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	168/20	0,8325	1,4276	4,00	3,95
4.	$n\text{-}C_3H_7B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	102/20	0,8237	1,4106	5,40	5,37
5.	$n\text{-}C_3H_7B(O\text{-}n\text{-}C_6H_{13})_2$	135/9	0,8283	-	4,22	4,18
6.	$n\text{-}C_3H_7B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	121/0,7	0,8372	1,4299	3,80	3,78
7.	$n\text{-}C_4H_9B(OCH_3)_2$	39/20	0,8281	1,3935	7,95	7,89
8.	$n\text{-}C_4H_9B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	108/13	0,8210	1,4165	5,05	5,02
9.	$n\text{-}C_4H_9B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	132/0,9	0,8331	1,4316	3,62	3,60
10.	$n\text{-}C_5H_{11}B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	144/1,5	0,8294	1,4167 (*)	4,74	4,72
11.	$n\text{-}C_5H_{11}B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	156/0,7	0,8342	1,4323	3,46	3,42
12.	$n\text{-}C_6H_{13}B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	145/21	0,8283	1,4231	4,46	4,41
13.	$n\text{-}C_6H_{13}B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	196/1,5	0,8357	1,4338	3,35	3,33
14.	$C_6H_{11}B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	89/0,5	0,8773	1,4395	4,50	4,45
15.	$C_6H_{11}B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	145/0,6	0,8749	1,4498	3,33	3,31

(*) Mesure effectuée à 25° C.

Précisons enfin que toutes les opérations de préparation et de purification ont été réalisées en atmosphère d'azote débarrassé de toute trace d'oxygène et d'eau par passage à travers une solution sodique de pyrogallol puis à travers de l'acide sulfurique concentré.

(1) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3785.

(2) B. M. MIKHAILOV et T. A. SHCHEGOLEVA, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1955, p. 1039; 1956, p. 508; 1957, p. 1107.

(3) P. B. BRINDLEY, W. GERRARD et M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2957.
(4) M. F. LAPPERT, *Chem. Rev.*, 1956, p. 961.
(5) B. M. MIKHAILOV et A. V. BAZHENOVA, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1959, p. 68.
(6) H. P. SNYDER, J. A. KUCK et J. R. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 105.
(7) D. J. PFLAUM et H. H. WENZKE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4, 1932, p. 392.
(8) Le séchage sous vide en présence de P_2O_5 conduit aux anhydrides $(RBO)_3$.

(*Laboratoires de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur les variations de l'équidistance des plans de Grandjean avec le titre des mélanges de p-cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif et inactif.* Note (*) de MM. **René Cano** et **Pierre Chatelain**, transmise par M. Jean Wyart.

Pour différents mélanges de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif et inactif, le pas de la structure hélicoïdale cholestérique varie en raison inverse du titre en produit actif. Comme nous avions déjà trouvé que le pouvoir rotatoire variait linéairement avec l'inverse de ce titre, nous sommes en bon accord avec la formule simplifiée de De Vries qui prévoit la proportionnalité entre le pas et le pouvoir rotatoire.

La structure, généralement admise, d'une plage homogène cholestérique présentant le pouvoir rotatoire est la suivante : dans un plan perpendiculaire à l'axe d'isotropie et situé à la cote z de la face inférieure, les longues molécules de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle ont leurs directions d'allongements parallèles les unes aux autres et parallèles au plan; leur orientation commune fait un angle φ, proportionnel à z, avec l'orientation des molécules situées dans le plan de cote $z = 0$. Le monocristal cholestérique a donc une structure hélicoïdale de pas p_N défini par la relation $\varphi = 2\pi z/p_N$. Cette structure hélicoïdale, qui paraît être liée à la présence d'un carbone asymétrique dans la molécule cholestérique, ressemble beaucoup à celle des plages tordues de Mauguin ([1]), avec la différence que pour les nématiques la torsion totale reste inférieure à 90°, alors que pour les cholestériques elle est proportionnelle à l'épaisseur et peut atteindre plusieurs milliers de degrés.

Dans un mélange de *p*-cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif et inactif, on peut admettre que les molécules inactives s'arrangent comme celles d'un corps nématique, c'est-à-dire qu'elles se placent parallèlement à leurs voisines, alors que les molécules actives s'empilent comme celles d'un corps cholestérique, de telle sorte que la torsion du milieu est due uniquement aux molécules dissymétriques.

Partons du corps cholestérique pur, soit m_c la masse contenue dans un volume délimité par un petit cylindre de 1 cm² de section située dans un plan de cote $z =$ Cte et de hauteur p_{Nc} correspondant à une torsion de 2π; si nous ajoutons à la masse m_c du cholestérique une masse m_n du corps nématique, il faudra, pour obtenir une torsion de 2π, que le volume envisagé ci-dessus ait une hauteur p_{Nm} telle qu'il contienne encore une masse m_c de cholestérique, donc que sa masse totale m_m soit égale à $m_c + m_n$. Comme les molécules de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif et inactif ont la même masse moléculaire et sensiblement les mêmes dimensions, on peut admettre que les densités sont les mêmes. Il en résulte que

$$\frac{p_{Nc}}{p_{Nm}} = \frac{m_c}{m_c + m_n} = \tau, \qquad \text{d'où} \quad p_{Nm} = \frac{p_{Nc}}{\tau} = \frac{K}{\tau}.$$

C'est cette proportionnalité du pas à l'inverse du titre que nous avons cherché à vérifier en mesurant les pas des structures correspondant à des

titres différents et en admettant, comme cela se fait d'habitude, que le pas est égal au double de l'équidistance de ce qu'on appelle les plans de Grandjean ([2]).

Lorsqu'on examine au microscope polarisant du cyanobenzalaminocinnamate d'amyle fondu à l'état mésomorphe dans un clivage frais de mica on voit une série de lignes fines, confondues avec des lignes d'égale épaisseur, que Grandjean a interprété comme figurant les intersections par une face du coin de plans équidistants et parallèles à l'autre face. S'il est très facile d'obtenir, par cette méthode, des plans de Grandjean, il est beaucoup plus difficile de les mesurer. Il faut faire un relevé topographique de la fente au moyen des franges de Newton et supposer qu'elle ne se déforme pas lors de l'introduction du cristal-liquide. Pour éviter cette déformation et nous débarrasser de la biréfringence due au support, nous avons collé deux feuillets de mica se compensant exactement sur un plan de verre et deux autres sur les faces d'une lentille plan-convexe cylindrique se compensant presque parfaitement étant donné le grand rayon de courbure de la lentille. Nous avons pu ainsi mesurer l'équidistance des plans en utilisant les pouvoirs rotatoires précédemment déterminés ([3]). Cette méthode a l'inconvénient d'ajouter à la mesure les erreurs faites sur le pouvoir rotatoire.

La solution idéale était d'obtenir des plans de Grandjean réguliers entre deux verres l'un plan, l'autre convexe; malheureusement, dans ces conditions, ou la structure à plans ne s'établit pas ou, si elle se développe, les bords des plans sont toujours peu continus et déchiquetés, ce qui les rend impropres à toutes mesures. Mica et verre frotté orientant de façon analogue les corps nématiques, nous avons pensé à utiliser des parois frottées pour réaliser des préparations cholestériques. C'est ainsi qu'entre plan et lentille plan-convexe cylindrique nous avons obtenu des plans de Grandjean très nets, voire aussi beaux qu'entre micas *à condition que la direction de frottement soit maintenue rigoureusement constante* sur chacune des surfaces limitant la préparation.

Résultats des mesures (*). (Erreur 5 %).

τ	0,123.	0,233.	0,368.	0,549.
d	2,80 μ	1,35 μ	0,85 μ	0,60 μ
p_N	5,60 μ	2,70 μ	1,70 μ	1,20 μ
K	0,69	0,63	0,63	0,66

τ indique le titre de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif dans un mélange d'actif et d'inactif; d l'équidistance des plans de Grandjean; p_N, le pas correspondant et K le produit $\tau \times p_N$.

(*) Nous n'indiquons pas la température car sa variation n'entraine pas, pour les mélanges étudiés, une modification sensible de l'équidistance des plans.

La valeur moyenne de K, 0,65, présentant avec les valeurs trouvées des écarts ne dépassant pas 5 %, la proportionnalité du pas à l'inverse du titre est vérifiée avec une bonne approximation.

Dans la Note antérieure, déjà citée ([3]), nous avions trouvé que le pouvoir rotatoire variait linéairement avec l'inverse du titre. Mauguin ([1]) le premier, a étudié la propagation de la lumière suivant l'axe de l'hélice dans une structure hélicoïdale en partant des équations de Maxwell; il a donné les équations différentielles régissant cette propagation dans le cas général, mais n'a poussé les calculs que dans le cas où le pas est très supérieur à la longueur d'onde, c'est-à-dire dans le cas des plages tordues nématiques. De Vries ([4]) a repris les équations de Mauguin et les a développées dans le cas où p_N est de l'ordre de grandeur des longueurs d'ondes lumineuses, ce qui a lieu pour les cholestériques. Il a donné l'expression du pouvoir rotatoire spécifique en fonction de la longueur d'onde, du pas et des indices n_1 et n_2 du feuillet élémentaire formé des molécules parallèles. Dans le cas de nos mélanges, on peut admettre que n_1 et n_2 sont très sensiblement les mêmes, que le feuillet élémentaire soit constitué par des molécules de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif ou inactif; comme de plus p_N est assez grand vis-à-vis de λ, la formule de De Vries indique qu'en première approximation le pouvoir rotatoire est proportionnel au pas, donc inversement proportionnel au titre. C'est très sensiblement ce que nous avons observé; ainsi s'explique le résultat en apparence paradoxal que nous avions trouvé ([3]) : *le pouvoir rotatoire d'une préparation cholestérique formée par un mélange de molécules symétriques et dissymétriques est d'autant plus élevé que la teneur en molécules dissymétriques est plus faible.*

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) C. MAUGUIN, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 34, 1911, p. 71.

([2]) F. GRANDJEAN, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 71.

([3]) R. CANO, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1139.

([4]) H. DE VRIES, *Acta Crist.*, 4, 1951, p. 219.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

GÉOLOGIE. — *La date du transport des terres noires de Limagne révélée par l'analyse pollinique.* Note (*) de M. **Louis Gachon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La plupart des terres noires de Limagne sont des « sols rendziniformes de transport fluviatile ou continental » (1) qui sont formés de matériaux ayant subi une évolution pédologique avant d'être érodés et rassemblés au pied des côteaux limagnais. Leur transport a débuté avec les premiers défrichements du Néolithique et résulte donc d'une érosion anthropique.

A la périphérie Sud de la Grande Limagne, au lieu-dit Marmillat situé dans le marais de Lempdes, à 5 km à l'Est de Clermont-Ferrand, il existe des sédiments pollinifères dont quelques niveaux ont fait l'objet d'études isolées (2). Nous avons repris en détail l'analyse pollinique de ces dépôts qui fournissent des indications précieuses sur la date du transport des terres noires de Limagne.

La nature des sédiments rencontrés est la suivante :

1° à la base, plus de 2 m de limons colluviaux provenant des marno-calcaires stampiens;

2° 0,50 m de vase grise faiblement structurée, à nombreux canalicules sur l'emplacement d'anciennes racines;

3° 0,20 m de vase blanchâtre très riche en Diatomées d'eau douce;

4° un lit tourbeux de 5 à 7 cm d'épaisseur;

5° 1,50 m de terre noire, très argileuse, à structure stable de type polyédrique qui présente à sa base des agrégats de terre ayant subi l'action du feu; il s'agit là d'un trait exceptionnel consécutif à l'incendie du marais.

Ces sédiments, lacustres et palustres, sont pollinifères depuis le sommet du limon sous-jacent jusqu'au tiers inférieur de la terre noire. Le diagramme pollinique obtenu confirme dans l'ensemble l'évolution paléobotanique trouvée à Sarliève (3), à savoir :

1° Phase du Pin marquée par le développement extraordinaire des Chénopodiacées (150 %) (4) et par l'apparition du Chêne et de l'Orme.

2° Phase du Noisetier-Chênaie mixte qui caractérise le réchauffement postglaciaire. Les pollens herbacés diminuent alors que les Graminées prennent la place des Chénopodiacées. Puis le Coudrier atteint un maximum élevé (298 %), en même temps que l'Orme (21 %), tandis que le Tilleul apparaît.

3° Phase de la Chênaie mixte avec le maximum du Chêne (63 %), correspondant au minimum des pollens herbacés dans la vase à Diatomées. Puis le Hêtre et le Sapin apparaissent dans le niveau tourbeux, alors que le Tilleul est maximum (6 %) et que les herbacés s'élèvent brusquement à 60 %. Ensuite, les Céréales et peu après le Châtaignier font leur apparition dans la terre noire.

4° Phase de la Fagabietaie marquée par la prédominance initiale du Hêtre et finale du Sapin; ces deux espèces représentent jusqu'à 73 % des pollens forestiers.

5° Phase finale diversifiée qui s'ébauche au sommet du diagramme à 1,05 m de profondeur par une seconde poussée brutale des pollens herbacés (282 %).

Les différences, d'ailleurs très faibles, relevées entre les diagrammes polliniques de Marmillat et de Sarliève sont au nombre de trois principales. La plus forte représentation des Chénopodiacées à la base du profil, et celle du Sapin vers le sommet, nous paraissent dues toutes les deux à la situation géographique de Marmillat, au pied d'un versant Nord, soumis plus tardivement à la dénudation du sol sous l'effet de la solifluxion, et favorable ultérieurement au Sapin. En outre, le colluvionnement terreux est plus précoce à Marmillat où il débute à la fin de la Chênaie mixte.

Pour l'étude des phénomènes géomorphologiques récents, plus particulièrement du transport des terres noires de Limagne, le site de Marmillat paraît propice, car il est situé immédiatement au pied d'un versant de pente moyenne (100 m de dénivellation relative sur 1,5 km de distance), et aussi parce que le bassin d'accumulation colluviale est limité à quelques dizaines d'hectares, contrairement à Sarliève.

A la base du profil étudié, les limons supérieurs sont d'âge tardiglaciaire, car ils sont remplacés par la vase grise alors que les courbes polliniques du Chêne et du Noisetier amorcent leur poussée brutale. Peu à peu, avec la prise de possession du sol par la Chênaie mixte, la pédogenèse est devenue plus active, confirmant certaines observations antérieures (5) sur l'âge postglaciaire des sols de Limagne. Dans le même temps, l'intensité de l'érosion mécanique s'est ralentie et a atteint son minimum lors du dépôt de vase blanche, où la présence de Diatomées indique des eaux claires et limpides.

Ultérieurement, le développement de l'agriculture et de l'élevage, témoigné par la poussée des espèces herbacées, Graminées prairiales surtout, et par l'apparition des Céréales et du Châtaignier, a modifié l'équilibre pédo-climatique au bénéfice de l'érosion et a abouti au colluvionnement des terres noires. Le début du transport de ces sols est légèrement postérieur au maximum du Tilleul et à l'apparition du Hêtre et du Sapin, c'est-à-dire qu'il remonte au début du Néolithique. Mais c'est surtout après les défrichements généralisés de l'âge du fer que les terres noires de Limagne se sont accumulées au pieds des versants sur des épaisseurs atteignant jusqu'à 3 et 4 m.

(*) Séance du 16 octobre 1961.
(1) D. Collier, *Ann. Agron.*, 1949, p. 1.
(2) A. Rudel et G. Lemée, *Rev. Sc. Nat. Auv.*, 21, 1955, p. 27.
(3) L. Gachon, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 174.
(4) Pourcentages rapportés à la somme des pollens forestiers, Noisetier et Saule exclus.
(5) L. Glangeaud, *C. R. S. Soc. géol. Fr.*, 1940, p. 52.

(*I. N. R. A., Station d'Agronomie du Massif Central, Clermont-Ferrand.*)

GÉOLOGIE. — *Présence d'une discordance à affinités saaliennes dans le massif de Dora-Maïra (Alpes cottiennes piémontaises).* Note (*) de M. **Pierre Vialon**, transmise par M. Léon Moret.

Le « massif cristallin interne » de Dora-Maïra forme l'ossature de base des Alpes cottiennes franco-italiennes. Des recherches récentes nous ont permis de mettre en évidence à divers niveaux de ce vaste ensemble cristallophyllien des horizons détritiques ([1]). Cependant, jusqu'à maintenant, leur signification précise ne pouvait faire l'objet que d'hypothèses demandant à être vérifiées. Or nous venons de découvrir tout récemment des jalons importants vers la compréhension de ces séries.

Lorsqu'on étudie de façon détaillée la bordure occidentale du massif cristallin, composé de gneiss et surtout de micaschistes plus ou moins albitisés, on est frappé de rencontrer constamment un niveau de gneiss à faciès caractéristique, qu'on peut qualifier de repère. Il est, en effet, toujours situé au contact des formations surincombantes, soit réputées triasiques (quartzites, dolomies), soit de la zone des schistes lustrés (calcschistes, quartzomicaschistes albitiques). Cet horizon a pu être suivi, dans la région étudiée, depuis la hauteur du val Pô au Sud jusqu'à celle de la vallée de Susa au Nord. La puissance du niveau gneissique considéré est souvent faible (0,50 à 2 m), mais peut parfois devenir importante (20 à 30 m); cependant, ces variations d'épaisseur sont fréquemment compliquées par de nombreux replis ou des écaillages qui paraissent multiplier localement le niveau. Il s'agit d'un gneiss se débitant en dalles souvent parfaites dont le plan de foliation, verdâtre et luisant, est fréquemment bosselé. En effet, de nombreux yeux de feldspaths potassiques de toutes tailles (0,5 à 5 cm) s'insèrent entre les feuillets phylliteux composés d'un mica blanc à reflets verdâtres (phengite ?) et qui confèrent localement à la roche une grande schistosité. Le quartz est généralement très subordonné et très dispersé; il n'y a jamais de vraie biotite. Parfois apparaissent dans ce faciès homogène de petits bancs lenticulaires de quartzites feldspathiques ou des lits micaschisteux uniquement composés surtout de grandes lamelles de mica blanc et de quartz.

Novarese ([2]) avait déjà fait mention autrefois de la grande continuité de ce « gneiss ocellé à muscovite », situé « constamment au contact direct des strates inférieures des calcschistes » dans la haute vallée de la Germanasca. Tout en notant ce que ces gneiss avaient d'exceptionnel, il ne leur donna aucune signification précise et les intégra au groupe inférieur des micaschistes et gneiss albitiques de Dora-Maïra. Il en fit un terme de passage aux « gneiss glanduleux », qualificatif sous lequel, lorsqu'ils sont cartographiés, ils sont désignés sur la carte géologique italienne ([3]).

L'explication de ce faciès de gneiss si continu a pu être trouvée dans une coupe faite au Sud de la Punta Raccias, entre le col Clapier et le Monte Bolong, sous la ligne de crête séparant le haut bassin de la Germanasca de celui du Chisone (cartes au 1/25 000e Massello et Perosa Argentina).

A la base de cette coupe on rencontre des micaschistes gris chloriteux, ici associés à des amphibolites, et qui constituent d'ailleurs la majeure partie du massif de Dora-Maïra. Il s'agit d'une série monoclinale de direction moyenne Nord-125°-Est et à pendage vers le Sud-Ouest de 45°. Au-dessus de ce socle, après un niveau broyé sporadique et de faible épaisseur (0,30 m), intervient en discordance angulaire une série détritique d'une trentaine de mètres de puissance. Elle a une direction moyenne Nord-10°-Est et un pendage Ouest de 25°. De bas en haut elle montre les horizons suivants :

— 4 à 5 m de quartzites arkosiques, peu micacés, localement à gros galets de quartzites;

— 20 m environ de gneiss œillés du type que nous avons décrit plus haut, à nombreuses passées de quartzites. Dans les gneiss apparaissent par zones des galets variés, peu étirés et non classés, aux dimensions comprises entre 5 et 30 cm. Ces galets sont généralement quartzitiques, parfois noirs, mais on rencontre aussi des éléments amphiboliques.

Le ciment gneissique à yeux feldspathiques peut par endroits s'enrichir en phyllites vert clair et prendre un aspect franchement micaschisteux.

Ce type de gneiss œillé, situé dans ce cadre, correspond à ce que nous nommerons désormais le *gneiss type Clapier*, du nom du col près duquel se situe cette coupe.

— Le sommet de ces « gneiss Clapier » passe progressivement à des quartzites massifs et purs, localement à fantômes de galets de quartz (1 à 2 m).

Au-dessus des quartzites, les faciès « schistes lustrés » interviennent brusquement sous forme de calcschistes massifs, mais ils se prolongent très peu et laissent la place vers le haut à un nouveau niveau de gneiss à faciès Clapier parfois très laminés. Ces bancs passent là encore progressivement à des quartzites blancs qui se situent à la base d'une falaise d'une dizaine de mètres composée de dolomies jaunes et fines réputées triasiques. Au-delà de cette barre, les schistes lustrés prennent toute leur extension, bientôt envahis par les roches vertes variées formant le sommet de la Punta Raccias.

L'examen des roches constituant cette coupe nous conduit à penser que les « gneiss Clapier » sont des formations d'origine détritique, très vraisemblablement des grès feldspathiques. Ceux-ci ont subi un métamorphisme faible, équivalent à celui des schistes lustrés, le faciès œillé étant uniquement dû à l'abondance originelle des débris feldspathiques dans le sédiment.

Des coupes analogues à celle que nous venons de décrire ne sont pas fréquentes. Cependant, à une dizaine de kilomètres plus au Nord, entre Roreto et le massif de roches vertes du Rocciavre, dans les hauts vallons de Rouen et della Balma (carte au 1/25 000e Roreto Chisone), il nous a été possible de rencontrer des discordance et succession analogues. Ainsi ces coupes privilégiées permettent de comprendre le cas plus général, où les « gneiss Clapier », localement à niveaux à galets (val Carbonieri, haut Pellice) paraissent se trouver en continuité, d'une part avec les micaschistes sous-jacents et d'autre part avec les formations triasiques ou les schistes lustrés sus-jacents.

Nous pouvons donc logiquement penser que la série des gneiss à « faciès Clapier » est une série détritique reposant localement en discordance de ravinement sur les formations inférieures de Dora-Maïra. Son passage vers le haut à des formations triasiques et la faiblesse du métamorphisme qui l'affecte, semblent en outre être des arguments de poids en faveur de l'âge néopermien de cette série. La discordance présente donc de fortes analogies avec la discontinuité saalienne décrite en Vanoise par F. Ellenberger (4).

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) P. Vialon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1886.

(2) V. Novarese, *Boll. del R. Comitato geol. d'Italia*, 3e série, 6, fasc. 3, 1895, p. 253 à 282.

(3) *Cartes géologiques d'Italie au* 1/100 000e, n° 55 (Susa) et n° 67 (Pinerolo).

(4) F. Ellenberger, *Étude géologique du pays de Vanoise* (*Thèse*) (*Mém. Carte géol. Fr.*, 1958).

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

STRATIGRAPHIE. — *Données stratigraphiques nouvelles sur la « fenêtre » de Castelvecchio (Alpes maritimes italiennes). Découverte d'une « croûte phosphatée » à Rosalines.* Note (*) de M. **Jean-Paul Bloch**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte de croûtes phosphatées contenant des Globigérines et des Rosalines permet de caractériser, dans la région de Castelvecchio, une série Malm-Crétacé-Nummulitique, de type briançonnais, directement transgressive sur le Trias, différente de la série uniquement triasique formant la couverture de la « fenêtre ».

Dans une première étude [1], nous avions pu montrer que les schistes gréso-calcaires de la région de Castelvecchio (« flysch » de Castelvecchio) apparaissent nettement en « fenêtre » sous les terrains qui les encadrent. Les recherches poursuivies depuis, dans le secteur qui va de Torino à Garessio, nous permettent de préciser l'âge de cette série et des marbres et conglomérats qui lui sont subordonnés.

A. *Les calcaires marmoréens et les conglomérats.* — Ceux-ci sont figurés sur la carte géologique Albenga-Savona, soit comme calcaires permiens (XCP), soit comme Trias moyen (Tm); mais beaucoup des affleurements n'ont pas été distingués du Priabonien (pr).

Ces calcaires plus ou moins bien lités ont des faciès très variables. Le plus courant est constitué par un marbre très clair et même blanc pur; souvent veiné de rouge, il rappelle alors le « marbre de Guillestre » (par exemple, sous Castelvecchio, en bordure de la route). L'abondance de pigment rouge est parfois telle que la roche prend une teinte rose plus ou moins sombre; ailleurs, ce pigment se localise en petits lots ou filonnets constitués uniquement d'oligiste. Très fréquemment *gréseux*, le calcaire montre, soit de simples exsudations quartzeuses, soit, lorsque la phase détritique est abondante, des lits siliceux en relief sur les surfaces rocheuses (Punta Alzabecchi). Dans ce dernier faciès des taches sombres millimétriques correspondent à de petits galets dolomitiques.

De plus, le faciès peut devenir localement franchement *conglomératique* (le long de la petite route qui conduit à Cerisola-Albenga) avec galets bien arrondis, de l'ordre du centimètre, essentiellement de dolomie grise du Trias, associés à des galets de quartzites werféniens, de quartz roses de même provenance, ainsi que de « liparite ». La pâte calcaire, très recristallisée, est de couleur crème. C'est indubitablement un faciès latéral des marbres plus ou moins gréseux, car, sous le village de Crisola et en bordure de la route sous Castelvecchio, on voit déjà le calcaire marmoréen gréseux se charger de petits éléments dolomitiques.

B. *Croûte phosphatée* (« Hard-ground ») [2]. — A la surface des marbres jurassiques une croûte roussâtre sépare le marbre des calcschistes.

On l'observe en de nombreux points : à la Punta Alzabecchi sous la route, le long du chemin qui va de Cerisola à la Costa (feuille de Nasino, 88,8 × 25,9), au-dessus et au Nord de Carpe, à la surface des rochers calcaires; sur la rive droite du Rio del Ponte (feuille de Zuccarello, 85,6 × 34,4), etc. Au microscope cet enduit est constitué de phosphate amorphe (colophanite), associé à des concrétions calcaires en éventail d'origine algale; des petits éléments d'un calcaire de structure très fine sont emballés dans le ciment phosphaté. Des débris de Globigérines et de Rosalines permettent d'attribuer un âge Crétacé supérieur à cette formation, sans qu'on puisse être plus précis. Ce « hard-ground » phosphaté est analogue à celui que nous avons décrit le long de la côte ligure, ainsi qu'à ceux qui sont fréquents dans le domaine briançonnais typique.

C. *Les schistes gréso-calcaires.* — Le faciès le plus fréquent peut s'observer le long de la route descendant du col de San Bernardo vers la mer; il est formé de calcaire schisteux gris noir à très nombreuses exsudations quartzeuses; les surfaces sont légèrement lustrées en raison de l'apparition d'un peu de séricite. Ce faciès est habituellement très contourné et froissé et il est impossible d'y établir une stratigraphie.

Moins fréquent est le faciès constitué par des schistes noirs à nombreuses exsudations quartzeuses. Ils sont encore calcaires, mais la phase argilo-gréseuse prédomine. Ce faciès affleure le long de la nouvelle route qui descend de Pratto vers Erli, dans le lacet avant de traverser le Rio Vernea, sur le flanc nord du col de San Bernardo et aussi dans la tranchée de la route au col de Scravaïon. Plus couvert de végétation, il s'observe moins facilement que le faciès calcschisteux; en outre, ces terrains schisteux glissent facilement sur les pentes. Dans ce faciès schisteux noir sont emballés des calcaires massifs noirs et quelques lentilles de microbrèches dans lesquelles, à Bergalla et à Zuccarello, ont été trouvés quelques débris de Nummulites et d'Orthophragmines.

D. *Conclusion.* — La découverte de la croûte phosphatée fossilifère recouvrant tous les affleurements de marbres fournit pour la première fois une base sérieuse à la stratigraphie des terrains de la « fenêtre de Castelvecchio ». Celle-ci se présente de la façon suivante :

— Marbres et conglomérats à éléments triasiques : Jurassique (Malm sans doute par comparaison avec les faciès briançonnais) [3];

— Croûte phosphatée : Crétacé supérieur;

— Série des schistes gréso-calcaires : Crétacé supérieur à la base (calcschistes); Nummulitique à la partie supérieure (schistes calcaires noirs avec lentilles de calcaire noir et microbrèches).

On est donc en présence d'une série à caractère nettement briançonnais.

Rapports des marbres avec le Trias. — Un fait remarquable est l'association constante des marbres jurassiques aux quartzites werféniens. Dans le tournant de la route Albenga-Savona, à Berioli, on voit une lame de 4 à 5 cm de marbre blanc gréseux reposer sur des quartzites blancs. Il s'agit

d'un contact normal : la continuité des couches est parfaite et aucune des manifestations classiques d'une surface de repos tectonique n'est visible (pas de zone broyée, pas d'exsudation calcitique, ni de filonnets de calcite).

A Castelvecchio, les marbres à petits galets de dolomie très dispersés reposent sur un peu de Trias dolomitique à faciès anisien (ancienne carrière le long de la route Albenga-Garessio), en légère discordance; celle-ci amène d'ailleurs, sous la route, les marbres directement sur les quartzites qui forment toute la masse principale du rocher de Castelvecchio.

Dans la région de Cerisola toutes les lames de calcaire marmoréen sont associées à des faciès à plaquettes violettes du Werfénien. Il en est de même dans la région au Sud de Garessio.

Ainsi le Jurassique de la « fenêtre » apparaît transgressif sur le Trias inférieur et même sur le Werfénien. Ce caractère le rapproche du Jurassique que j'ai précédemment décrit le long de la côte ligure. On peut donc définir un domaine qui s'étend, au minimum, depuis les abords de Garessio jusque dans le Finalese où une érosion intense (peut-être localement incomplète) de la couverture calcaro-dolomitique du Trias moyen a précédé le dépôt du Malm dont les conglomérats témoignent encore de l'activité de cette érosion. Cette disparition sans doute partielle du Trias moyen est, à notre avis, une des clefs qui permet de comprendre les dispositifs apparemment désordonnés qu'on observe à l'Est du Tanaro, jusqu'à la mer.

Enfin nous devons souligner que la série qui constitue le cœur de la « fenêtre » est très nettement différente de la série uniquement triasique (et peut-être néo-permienne) de couverture. Les marbres jurassiques toujours associés aux schistes gréso-calcaires n'ont jamais été observés en dehors des affleurements de ces derniers. Nous pouvons trouver là un nouvel argument en faveur de l'existence d'une vraie fenêtre tectonique; on ne comprendrait pas, en effet, que de simples failles verticales puissent mettre en contact des séries aussi différentes que celle décrite ici et celle des massifs qui ceinturent le domaine des schistes gréso-calcaires.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) J.-P. BLOCH, P. FALLOT et M. LANTEAUME, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3083; J.-P. BLOCH, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1961, n° 3, p. 63.

(2) Des échantillons recueillis par Flavio Raciti, auquel j'avais fait part de la découverte de ces « hard-grounds » et que j'avais guidé sur le terrain, ont permis la publication d'une belle microphotographie dans le guide des excursions de la 61e *Adunanza Estiva della Sosietà Geologica Italiana*.

(3) M. LEMOINE, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1960, n° 5, p. 102.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Étude minéralogique de la fraction argileuse des sédiments cénomaniens et sidérolithiques du Nord du Détroit Poitevin.* Note (*) de M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La construction de diagrammes triangulaires à partir des données fournies par les diffractogrammes de nombreuses argiles du Nord du Détroit Poitevin permet des comparaisons et des corrélations intéressantes.

J'ai déterminé la nature minéralogique de nombreuses argiles du Nord du Détroit du Poitou (feuilles géologiques de Poitiers et de Bressuire.)

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre « C. G. R. ».

Les résultats sont fournis sous la forme de trois diagrammes triangulaires (*fig.* 1, 2 et 3) construits selon un procédé indiqué précédemment [1].

La figure 1 groupe des points correspondants à des échantillons d'argiles sidérolithiques, et de sédiments récoltés dans des poches de calcaires jurassiques de la feuille de Poitiers.

La caractéristique de ce premier groupe réside dans le fait que la kaolinite en est le minéral prédominant.

Sur le second diagramme (*fig.* 2), figure un ensemble de sédiments cénomaniens. On constate que cette assise est particulièrement riche en montmorillonite. Il faut signaler que j'ai réuni, ici, deux formations primitivement séparées. D'une part des échantillons provenant du Cénomanien tel qu'il a été cartographié sur la feuille de Bressuire, d'autre part un ensemble de sédiments provenant du secteur d'Airvault (Deux-Sèvres). C'est dans certains de ces derniers, primitivement rattachés au Tertiaire, que j'ai trouvé antérieurement de la glauconie [2]. L'homogénéité minéralogique de ces deux formations constitue un argument supplémentaire pour considérer une partie du secteur d'Airvault comme une zone témoin de la transgression cénomanienne.

Enfin, sur une troisième figure (*fig.* 3), j'ai réuni les résultats concernant une trentaine d'échantillons récoltés dans diverses carrières de la feuille de Bressuire et dont la position stratigraphique n'est pas toujours très nette

Deux groupes de points sont nettement séparés, sur ce diagramme, l'un correspondant à des sédiments essentiellement kaoliniques, l'autre à des argiles riches en montmorillonite.

Établir une corrélation directe entre ces deux groupes de points et les deux catégories de sédiments définis par les figures 1 et 2 demande une certaine prudence.

Si, pour diverses considérations stratigraphiques, considérations renforcées par des mesures de radioactivité naturelle, d'une part, et par ces déterminations minéralogiques, d'autre part, je pense pouvoir affirmer que les échantillons recueillis dans la région de Boussais et dans les environs

de la Ferrière-en-Parthenay appartiennent au type « sidérolithique », il n'en est pas de même pour les sédiments de Viennay et de Salle-Guibert.

On constate, sur la figure 3, que les quinze échantillons récoltés à Viennay

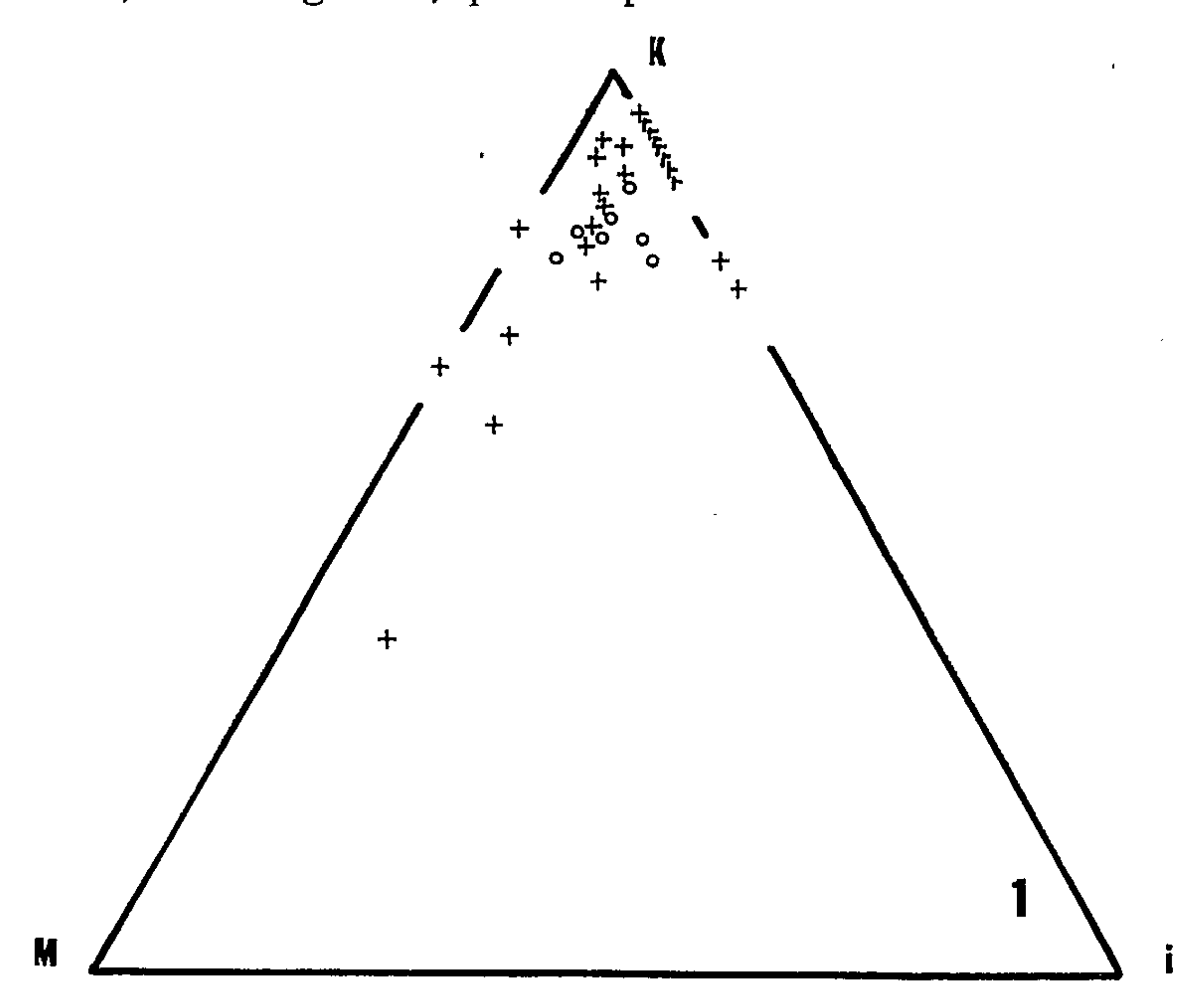


Fig. 1. — Sédiments de la feuille de Poitiers.
Argiles sidérolithiques et argiles des poches des calcaires jurassiques.

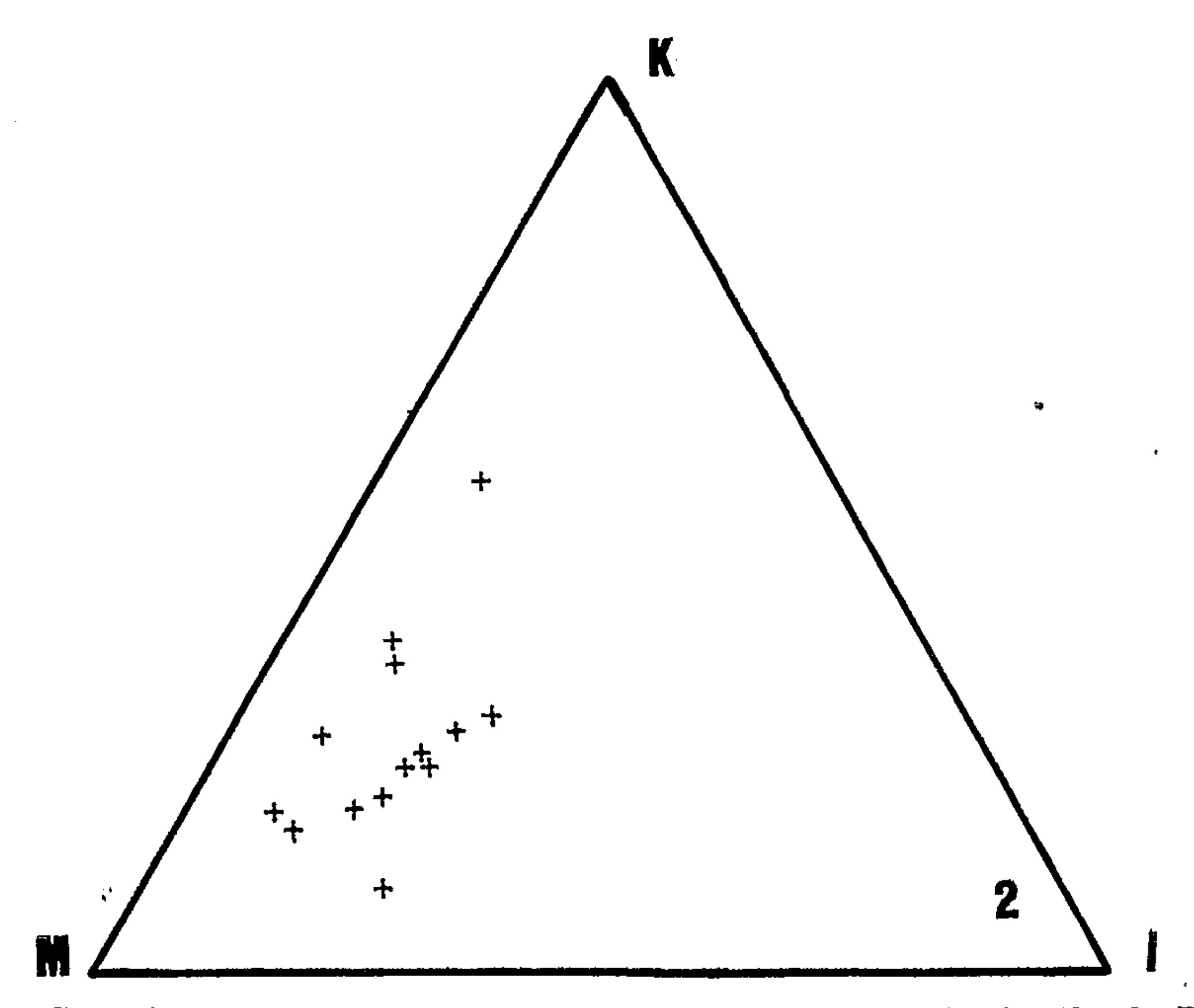


Fig. 2. — Fraction argileuse des sédiments cénomaniens de la feuille de Bressuire.

(et qui sont représentés par des croix) se répartissent de manière sensiblement égale dans les deux nuages de points. Il est possible que dans cette grande cuvette, au-dessus du Briovérien et des argiles d'altération qui en

proviennent, se soient successivement déposées des formations cénomaniennes puis sidérolithiques, ce qui expliquerait la présence d'argiles riches en montmorillonite et d'autres nettement kaoliniques. Cependant, d'autres études me semblent indispensables avant de conclure.

En ce qui concerne les argiles de Salle-Guibert, le fait qu'elles soient surtout constituées (en dehors d'une mince couche superficielle) de montmorillonite n'est en aucun cas un argument suffisant pour en faire du Cénomanien. La stratigraphie de la région indique clairement qu'il s'agit de tertiaire.

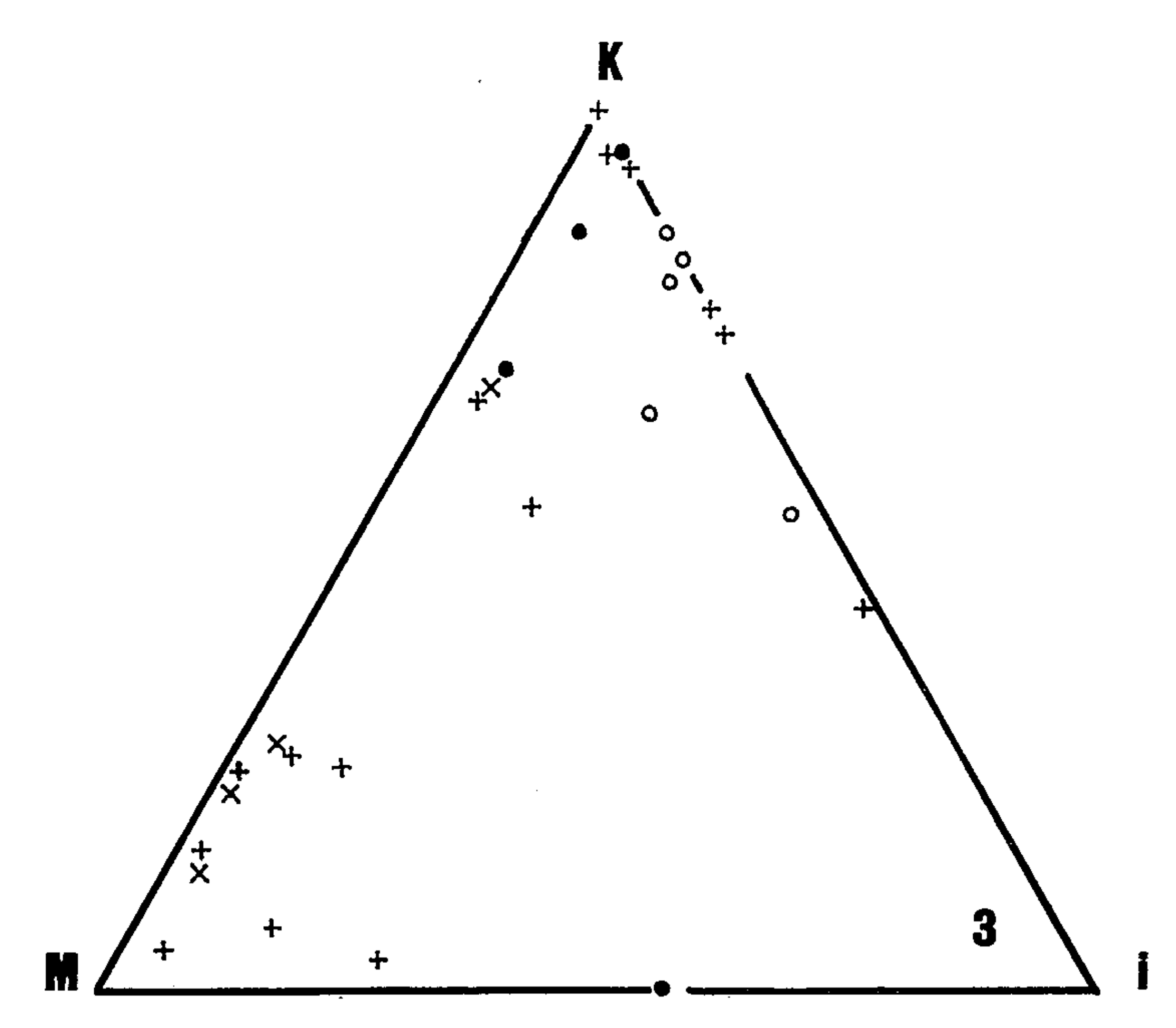


Fig. 3. — Sédiments variés de la feuille de Bressuire, dont l'âge (Cénomanien ou Sidérolithique) est sujet à discussions.
Croix : sédiments de Viennay (Deux-Sèvres);
Cercles : sédiments de la région de Broussais;
Cercles pleins : sédiments des environs de la Ferrière-en-Parthenay;
× : sédiments de la Salle Guibert.

Malgré ces difficultés, il reste que l'étude minéralogique des argiles peut, dans de nombreux cas, constituer une méthode intéressante pour distinguer le Cénomanien et le Sidérolithique, ce qui, sur la feuille de Bressuire, est un problème délicat. La représentation par les diagrammes triangulaires de ces compositions minéralogiques constitue d'autre part un moyen parlant pour établir ces comparaisons.

(*) Séance du 16 octobre 1961.
(1) M. Steinberg, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 148.
(2) M. Steinberg, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2256.

(Laboratoire de Sédimentologie, Orsay.)

HYDROGÉOLOGIE. — *De l'action des agents tensioactifs sur la perméabilité des roches et des sols.* Note (*) de M. **Robert Plégat**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours de mesures de perméabilité et de porosité de terrains meubles destinés à l'épandage il a été mis en évidence l'influence de produits modifiant les actions moléculaires de surface (tensioactifs ou « détergents » du commerce).

Aussi bien pour des échantillons étudiés en laboratoire que dans le terrain en place, le débit :

— augmente dans les sables;

— diminue dans les sables fins argileux.

Une fraction de centimètre cube par litre d'eau de détergent industriel suffit pour que le phénomène soit sensible.

Il semble que cette différence d'effet soit due à l'importance plus ou moins grande que prennent les phénomènes capillaires dans le déplacement des liquides entre les particules minérales.

Si ces dernières laissent entre elles un espace suffisant, le facteur dominant est l'écoulement gravifique; les tensions superficielles qui freinent le mouvement de l'eau doivent alors être réduites.

Si, au contraire, les distances intergranulaires sont petites, la majeure partie du liquide se déplace par capillarité dont l'effet est alors diminué (cas des terrains non saturés), d'où réduction du débit.

Ces premières constatations ont conduit à la mise en route d'expériences plus précises destinées à étudier l'influence qualitative et quantitative de divers corps tensioactifs sur les écoulements dans les terrains saturés ou non.

Sont également suivies les relations avec la porosité utile et les autres caractéristiques physiques ou mécaniques des sols, ainsi que les réactions avec les complexes humiques et les colloïdes.

Ces travaux font actuellement l'objet d'une thèse de 3[e] cycle au Centre d'Études et de Recherches hydrogéologiques de la Faculté des Sciences de Montpellier.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(Centre d'Études et de Recherches hydrogéologiques, Faculté des Sciences, Montpellier.)

GÉOCHIMIE. — *Application de la méthode des additions successives au dosage, par spectrographie d'émission dans l'arc, du bore en trace dans les roches silicatées.* Note (*) de M. **Pierre Maurel** et Mlle **Colette Ruppli**, présentée par M. Jean Wyart.

Dosage spectrographique du bore par la méthode des additions successives. Les quantités ajoutées sont incorporées à la poudre de graphite servant à la dilution. Application à six roches de compositions variées et vérification des résultats par colorimétrie.

Nous avons décrit précédemment (1) une méthode de dosage par spectrographie d'émission dans l'arc de plusieurs éléments en trace dans les roches silicatées. Cette méthode est basée sur le principe des additions successives, les quantités ajoutées étant incorporées au cours d'une attaque sulfofluorhydrique de la roche. Cette technique n'est plus utilisable pour des éléments qui se volatilisent au cours de l'attaque et c'est, en particulier, le cas du bore.

Si l'on veut appliquer le principe des additions successives au dosage de cet élément, il est alors nécessaire de procéder différemment : nous incorporons les quantités de bore ajoutées, à la poudre de graphite servant à la dilution de l'échantillon. Pour effectuer un dosage, nous opérons de la façon suivante : la roche étudiée est pulvérisée puis calcinée à 900°C au four électrique. Cette opération a pour but principal d'éviter une décomposition violente dans l'arc.

Nous faisons quatre prises d'essai et chacune d'elles est diluée avec deux fois son poids de poudre de graphite. Au préalable, ces poudres ont été imprégnées de quantités connues et croissantes de bore sous forme de solution de borate de sodium. Ces mélanges sont excités dans l'arc par un courant continu stabilisé de 8 A pendant une durée de 60 s. Avec chaque prise d'essai nous effectuons trois prises de spectres indépendantes. Nous mesurons les intensités des raies analytiques, en utilisant comme étalon interne le béryllium ajouté en proportion constante à toutes les poudres de graphite. Les raies choisies sont 2 497,7 Å pour le bore et 2 348,6 Å pour le béryllium.

Les calculs des teneurs cherchées et des dispersions correspondantes ont été conduits selon les principes déjà indiqués (1). Nous avons constaté, dans tous les cas, qu'il existe une relation linéaire entre les intensités mesurées et les concentrations en bore.

Nous avons appliqué cette technique à cinq roches sédimentaires silicatées de compositions minéralogiques différentes, grès, marnes, argiles. Le tableau I donne, en parties par million, les teneurs déterminées dans ces roches et les dispersions σ % correspondantes. On constate que celles-ci varient de 6 à 10 %. Compte tenu de la précision admise dans le dosage

des éléments en trace, cette reproductibilité peut être considérée comme satisfaisante.

TABLEAU I.

Échantillon.	Spectrographie. Teneurs en 10^{-6}.	Spectrographie. σ %.	Colorimétrie (teneurs en 10^{-6}).
1	120	10	133
2	72	6	65
3	86	7	73
4	330	6	300
5	167	10	165

Ces résultats peuvent naturellement être entachés d'erreurs systématiques. Remarquons que, dans ces dosages, le bore ajouté et le bore contenu dans la roche ne sont pas dans le même état de combinaison chimique. Il est donc possible qu'ils se volatilisent à des températures différentes. Dans ces conditions, il est nécessaire de fixer avec soin l'intensité du courant d'excitation : nous avons constaté que des intensités inférieures à 8 A conduisent à des résultats très dispersés, alors que des intensités plus élevées donnent sensiblement les mêmes résultats.

Pour s'assurer de l'exactitude de la méthode, nous avons fait les mêmes dosages par une voie entièrement différente, la colorimétrie. Pour cela, après attaque alcaline de la roche et reprise par l'acide sulfurique, le bore est distillé sous forme d'ester méthylborique ([2]). On effectue ensuite la colorimétrie par la quinalizarine. Les résultats de ces dosages figurent à côté des déterminations spectrographiques dans le tableau I. La reproductibilité calculée à partir des résultats obtenus par répétition d'un même dosage colorimétrique est de l'ordre de 10 %.

Si l'on tient compte des dispersions de chacune des deux méthodes, on constate le bon accord des valeurs données indépendamment par chacune d'elles et, en particulier, on ne remarque aucune erreur systématique. Dans les limites fixées par sa précision, nous avons ainsi l'assurance de l'exactitude de notre méthode spectrographique.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) P. MAUREL et C. RUPPLI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3854.

([2]) H. WERNER, *Z. anal. Chem.*, 168, 1959, p. 266.

(*Laboratoire de Minéralogie, 1, rue Victor-Cousin, Paris.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Nouvelles possibilités offertes par la mesure de l'amplitude des signaux radioélectriques des satellites artificiels.* Note (*) de M. **Jonathan Mass**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Sous la réserve d'utiliser des satellites dont la polarisation de l'émission est circulaire, on montre que, par l'étude de l'effet Faraday, on peut déduire l'orientation du satellite ainsi que l'amplitude réelle de l'onde reçue, indépendamment de cette orientation.

Il est possible d'utiliser l'effet Faraday agissant sur les émissions radioélectriques d'un satellite artificiel, afin de mettre en évidence deux données intéressantes, observables particulièrement dans les bandes de fréquences relativement basses (20, 40, 54 et 108 MHz) utilisées dans ces émissions :

1° Orientation du satellite;

2° Mesure de l'amplitude du signal reçu, indépendamment de l'orientation du satellite.

Pour cela, il est nécessaire que les antennes du satellite soient alimentées de façon à créer une polarisation circulaire. C'est le cas actuellement de plusieurs satellites américains tels que 1959 *Iota* 1. Par exemple, la polarisation de l'onde électromagnétique émise par une antenne à dipôles croisés (alimentés avec un déphasage de 90°) est une polarisation elliptique dont l'excentricité et le sens de rotation dépendent de l'angle φ entre la normale au plan des dipôles et la direction du rayon (*figure*). Si la valeur maximale du champ électrique reçu est E_{max} la valeur minimale sera

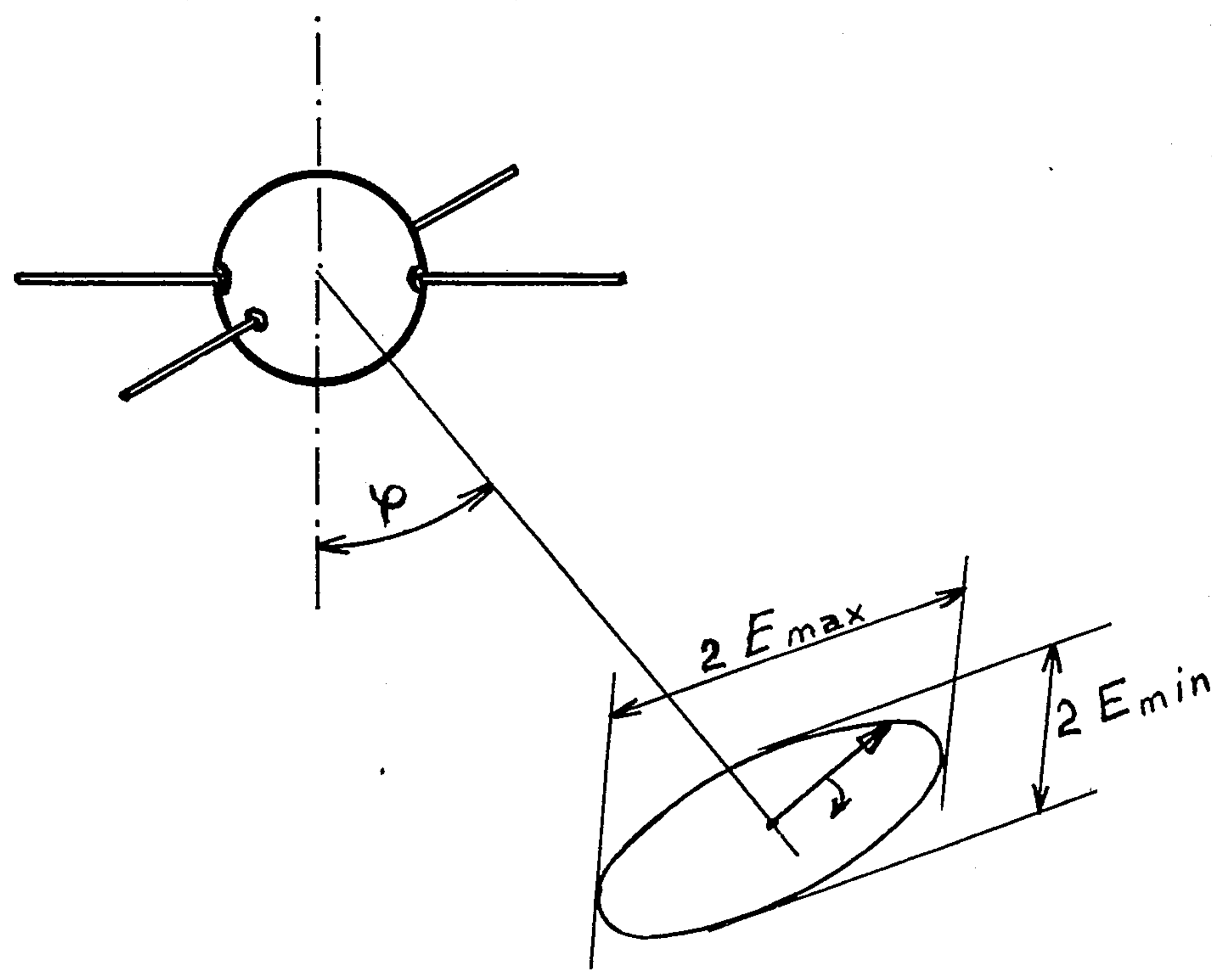
$$E_{min} = E_{max} \cos \varphi.$$

Quand φ égale 0° ou 180°, la polarisation devient circulaire. Quand φ égale 90°, la polarisation devient linéaire. Le changement de signe de E_{min} quand φ dépasse 90° correspond à un renversement du sens de la rotation.

Il est bien connu que l'onde électromagnétique qui traverse l'ionosphère est divisée par l'effet du champ magnétique terrestre, ce qui a pour effet de faire tourner l'ellipse au fur et à mesure que l'onde pénètre dans l'ionosphère (effet Faraday). Quand le satellite se déplace sur son orbite, la rotation totale de la polarisation varie. Avec une antenne de réception linéaire, ce phénomène produit un fading. La période de ce fading est de l'ordre de 4 à 120 s, pour des fréquences allant de 20 à 108 MHz.

L'effet Faraday pour un satellite à polarisation circulaire produit un fading de profondeur variable selon la variation de l'angle φ. Quand le satellite est vu sous une direction normale au plan des dipôles ($\varphi = 0$), la polarisation reçue est circulaire et le fading Faraday enregistré est nul. Quand le satellite est vu suivant le plan des dipôles, la polarisation reçue est linéaire et l'effet Faraday donne des minimums nuls. Dans les conditions ci-dessus, les maximums du fading Faraday sont dans tous les cas indépendants de l'orientation. Le rapport entre un minimum et la moyenne

entre les deux maximums voisins est alors égal, avec une erreur négligeable, à $E_{min}/E_{max} = \cos \varphi$, ce qui permet de mesurer l'angle φ.



La courbe qui relie les maximums n'est pas influencée par l'orientation du satellite en première approximation (on a supposé une polarisation vraiment circulaire dans le satellite). On peut utiliser cette courbe pour établir le diagramme de rayonnement de l'antenne de réception et pour faire des mesures sur l'absorption ionosphérique, si le diagramme de l'antenne de réception est bien connu, selon une méthode indiquée par E. Vassy ([1]).

A la fonction $\varphi(t)$ mesurée, correspond une seule orientation de l'axe du satellite dans l'espace, si l'on suppose, d'une part, que celle-ci est fixe dans l'espace pendant le passage et, d'autre part, que l'orbite est connue. Cette détermination est également possible si le satellite effectue un mouvement périodique autour d'un axe de direction fixe. Un moyen de trouver l'orientation instantanée consiste à faire des mesures simultanées de l'angle φ par la méthode décrite, en deux endroits différents dont la distance est de l'ordre de grandeur de la hauteur du satellite.

Notons cependant, qu'un satellite muni d'une antenne dipôle comme par exemple les *Spoutniks I* et *III*, donne toujours une valeur nulle comme minimum du fading Faraday, tandis que les maximums dépendent de l'orientation. Par suite, l'orientation de ces satellites est plus difficile à obtenir d'après l'analyse des signaux reçus.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) E. VASSY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4189.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Palmiers. Développement de l'embryon chez le* Chamærops humilis *L.* Note (*) de M. **Jean-Louis Guignard**, présentée par M. René Souèges.

L'étude des lois embryogéniques, jusqu'alors inconnues chez les Palmiers, conduisent à classer le *Chamærops humilis* L. dans le mégarchétype IV. Par sa tétrade en A_1, il se range dans les Proarchétypes et apparaît ainsi à la fois primitif et assez spécialisé, caractères qu'on accorde généralement à la famille des Palmiers.

Johansen, dans son important Ouvrage, *Plant Embryology*, doit reconnaître, au paragraphe consacré aux Palmales, l'absence totale de données embryogéniques relatives à ce groupe. Seule la structure de l'embryon adulte a fait l'objet d'une longue étude de L. Gatin ([1]). Ce dernier a analysé notamment la formation des initiales au sommet radiculaire : très généralement absentes chez l'embryon adulte, celles-ci n'apparaissent que lors de la germination de la plantule; l'initiale du plérome s'individualise d'abord, puis, à partir d'un massif méristématique homogène (zone M de Gatin, Guttenberg), prennent naissance les initiales de l'écorce et de la coiffe. Cette dernière présentant une certaine extension, L. Gatin avait cru pouvoir discerner une coléorhyse chez les Palmiers. Comme l'ont bien montré Guttenberg et ses collaborateurs (1957), cette formation n'existerait que chez les Graminées ([2]).

L'absence de données embryogéniques sur cette grande famille des régions chaudes, vient, sans nul doute, des difficultés inhérentes à leur étude. Cependant il m'a été possible, chez le *Chamærops humilis* L., de déterminer la marche du développement embryonnaire aux stades les plus démonstratifs,

La première paroi de segmentation de l'oosphère (*fig.* 1 et 2), après fécondation, est transversale. Dans les deux blastomères *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire ainsi formé, les cloisons sont normales à la première paroi horizontale, donnant naissance à une tétrade en A_1 (*fig.* 3). Les deux cellules supérieures de cette tétrade, par des cloisons encore normales à la première paroi, produisent quatre quadrants groupés dans un plan horizontal (*fig.* 7 et 8) ou bien, par des cloisonnements transversaux, quatre quadrants superposés (*fig.* 9). A la génération suivante, ces quadrants se segmentent sans ordre précis, par des cloisons à direction verticale ou horizontale (*fig.* 10 à 13) pour constituer, avec plus ou moins de régularité, deux étages superposés d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 11 et 13).

En *l*, les octants supérieurs prennent des parois tantôt anticlines (*fig.* 13 et 15), obliques ou horizontales (*fig.* 13, *à gauche*), tantôt périclines (*fig.* 17). Les segmentations suivantes, diversement orientées, conduisent à la formation de deux assises (*fig.* 17 à 19), puis de trois assises (*fig.* 20 à 21), ensuite de quatre (*fig.* 23) et très peu après à la constitution d'un massif cellulaire n'offrant aucune différenciation intérieure (*fig.* 26).

En l', de même, on assiste à la formation de deux assises (*fig.* 19, 20 et 21), puis de trois (*fig.* 22 et 23), puis d'un plus grand nombre (*fig.* 26). Au stade de la figure 26, entre les zones l et l' apparaît une échancrure latérale, qui sépare d'un côté le cotylédon et de l'autre le point végétatif, la partie hypocotylée et vraisemblablement les initiales du cylindre central au sommet radiculaire. Puis l' se divise activement (en pointillé les zones de forte croissance, *fig.* 26 et 27) donnant à l'embryon adulte sa forme en toupie (*fig.* 28).

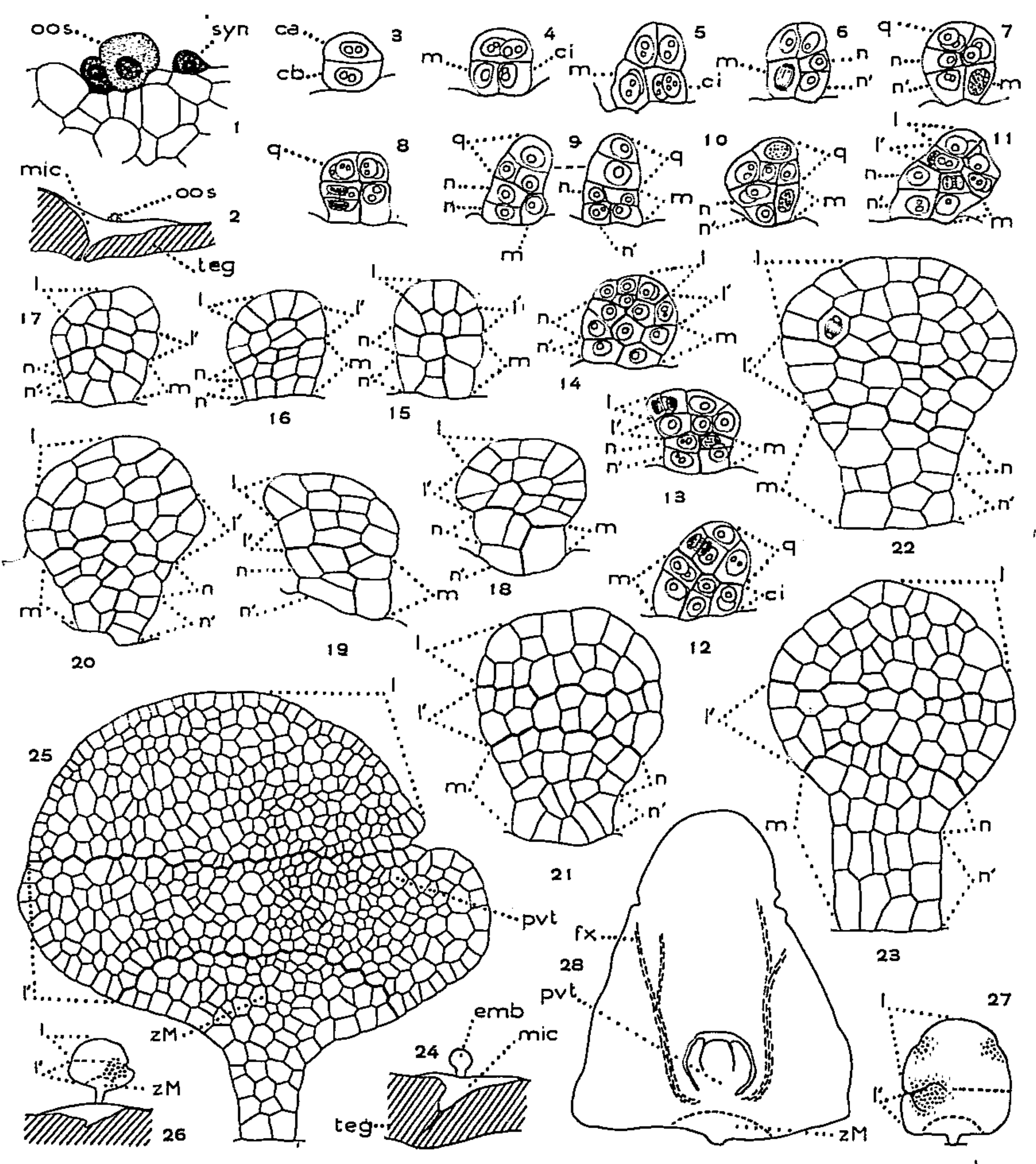


Fig. 1 à 28. — Les principaux termes du développement de l'embryon.
oos, oosphère; *syn*, synergide; *mic*, micropyle; *teg*, tégument ovulaire; *emb* et *fx*, embryon et ses faisceaux; *zM*, zone méristématique de Gatin; *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *q*, quadrants; *m* et *ci*, cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade; *l* et *l'*, octants supérieurs et octants inférieurs; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *pvt*, cône végétatif de la tige. (G × 195; 100 pour 25; 15 pour 2, 24, 26, 27 et 28).

Les blastomères inférieurs, *m* et *ci*, de la tétrade se partagent généralement par des cloisons transversales (*fig.* 6, 7, 8, 10, 11 et 13); en *ci*, les cloisons font apparaître les deux segments *n* et *n'*. Quant à la marche ultérieure de la segmentation, il est délicat, voire impossible, de la déterminer

avec précision; il est ainsi difficile de délimiter la filiation cellulaire aux dépens de *m*, de *n* et de *n'*; cependant, en suivant la limite de *n* et de *n'*, on peut établir que, aux dépens de *n* et des éléments supérieurs de *m*, se différencie une zone qu'on peut considérer comme à l'origine d'une région hypophysaire génératrice de *iec* et de la portion médiane de la coiffe (« zone méristématique M » de Gatin), tandis que, aux dépens de *n'* et des éléments inférieurs de *m*, se constituerait un court suspenseur massif (*fig.* 6 à 23).

Ces données conduisent à classer le *Chamærops humilis* dans le mégarchétype IV, défini par la formule $cb = s + co + iec$. Plus précisément, par sa tétrade en A_1, il constitue le premier Proarchétype connu de ce quatrième mégarchétype, où sont classés déjà les Typhacées [3], [4], Joncacées [5], [6] et Cypéracées [4], [7]. Ce rapprochement, s'il ne révèle pas à nos yeux une parenté directe entre ces familles (la marche des divisions y est très différente), montrerait cependant que « les diverses lignées de Monocotylédones appartiennent à un même stock ancestral » (L. Emberger). Les lois du développement de cette espèce sont, de plus, remarquables par le mélange d'un caractère très évolué (*cb* n'intervient pratiquement pas dans la construction du corps de la plante) et d'une particularité primitive [8] (cloisonnement vertical en *cb*).

L'embryon du *Chamærops humilis* apparaît ainsi, à la fois archaïque et assez spécialisé, caractères qu'on s'accorde généralement, d'après les données anatomiques et organographiques, à reconnaître à la famille des Palmiers.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 9e série, 3, 1957, p. 191-315.
(2) *Botanische Studien* (Jena), 7, 1957, p. 1-39.
(3) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 198.
(4) *Flora*, 149, 1960, p. 243-281.
(5) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 705.
(6) *Bull. Soc. bot. Fr.*, 80, 1933, p. 51-69.
(7) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2125.
(8) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1536 et 2045.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étiolement et activités oxydasiques chez quelques Solanacées. Phénoloxydases.* Note (*) de M. **Louis Pequin** et Mme **Charlotte Lacave-Beauchamp**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étiolement s'accompagne chez les plantes étudiées de modifications des activités des phénoloxydases. Ces activités, rapportées à l'azote protéique, augmentent dans les organes étiolés.

Nous nous proposons dans cette Note de préciser l'influence de l'étiolement sur les activités du complexe phénolase. Dans ce but, deux Solanacées ont été retenues : *Capsicum annuum* L. var. *longum* et *Solanum Melongena* L.

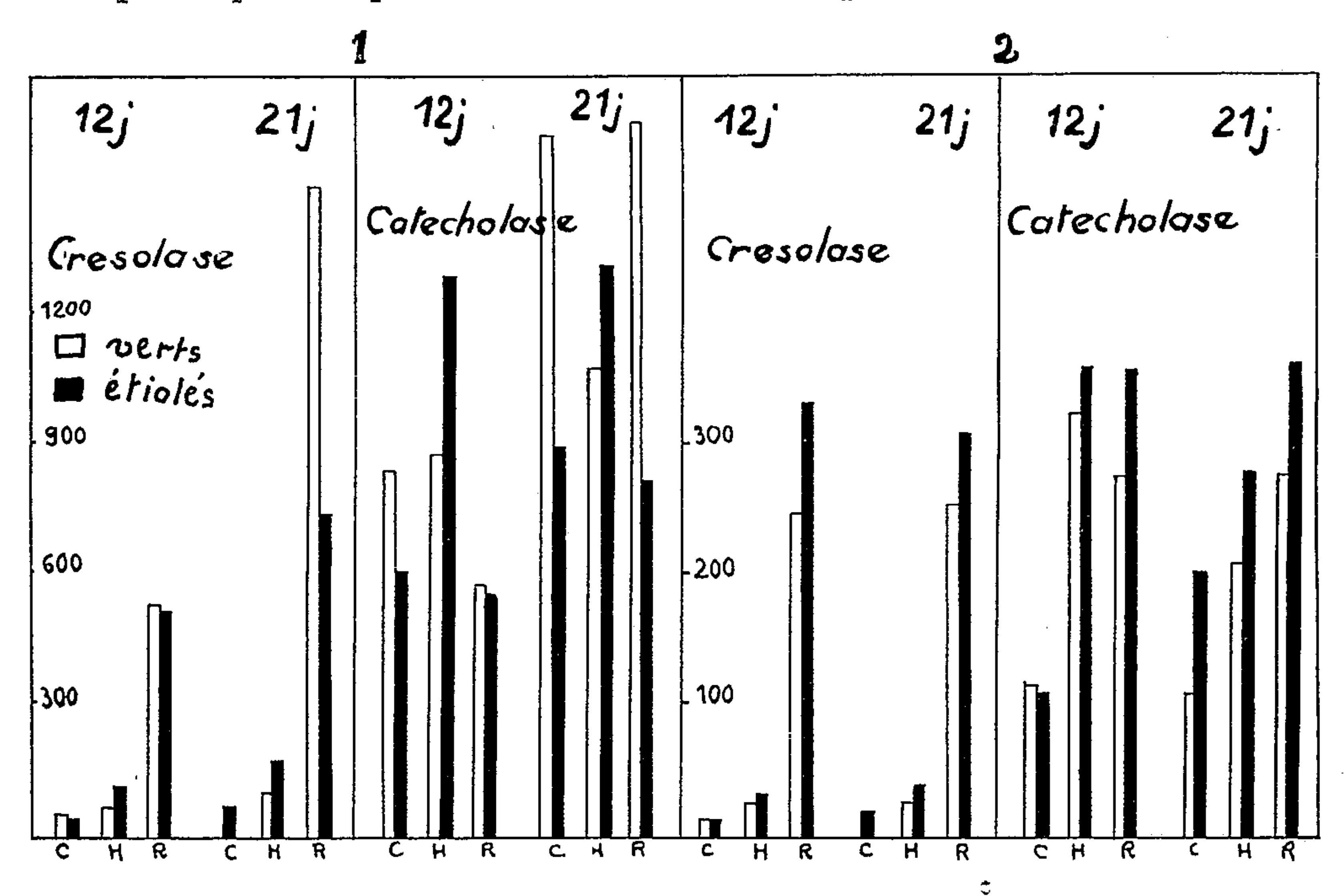
Les cultures sont effectuées sur vermiculite avec liquide nutritif de Hoagland au 1/10e. Les graines, imbibées 16 h dans l'eau distillée à 25°, germent en 5 jours, à l'obscurité. Dès l'apparition des radicules, les plantules sont réparties en deux lots, dont l'un reste à l'obscurité jusqu'à la récolte; l'autre est soumis à des photopériodes de 15 h (éclairement de 5 500 lx) alternant avec des nuits de 9 h. Toutes les autres conditions sont identiques pour les deux lots : température : 25°; humidité : 80 %. Deux stades ont été retenus pour la récolte : 12 et 21 jours. Les plantules étiolées sont récoltées en chambre noire (lumière orange non phototropique); pour les témoins verts, la récolte a toujours lieu à la fin de la période d'illumination. Les divers organes isolés (racines, hypocotyles, cotylédons) sont séchés sous vide à la température ordinaire sur chlorure de calcium. Les activités du complexe phénolase furent déterminées par la méthode manométrique de Warburg, l'azote protéique par la technique du micro-Kjeldahl à partir du matériel sec, broyé juste avant emploi. Pour la détermination des activités enzymatiques, les conditions expérimentales étaient les suivantes :

	Crésolase.	*o*-diphénolase.
Substrat	*p*-crésol	Pyrocatéchol
Concentration en substrat	M/50	M/50
Volume total (ml)	2	2
Tampon	Phosphate/acide citrique	Phosphates Sörensen
pH	6,2	6,5
Matériel végétal (mg)	5,3	20
Température (°C)	25	25
Oscillations par minute	100	100
Durée en minutes	60	60

Dans les conditions précitées, les activités crésolase et catécholase sont représentées par le volume d'oxygène fixé par le substrat en présence du catalyseur, pendant 10 mn. Pour la crésolase, ce volume est calculé

à partir de l'instant où s'établit le proportionnalité directe entre l'absorption d'oxygène et le temps; pour la catécholase, c'est le volume fixé au cours des dix premières minutes qui est retenu. Les activités ainsi définies n'ont pas de valeur absolue mais suffisent pour la comparaison des propriétés enzymatiques entre plantes vertes et étiolées.

Du 12e *au* 21e *jour*, les plantules étiolées entières ne présentent pas de changement dans les rendements en matériel sec et dans les teneurs en azote protéique. Le poids sec et la richesse en protéines diminuent dans les



cotylédons mais augmentent d'une quantité égale dans les hypocotyles dont l'élongation est anormale. Les différences de poids entre organes verts et étiolés deviennent considérables à 21 jours. Si les activités enzymatiques sont rapportées à 1 g de matière sèche, elles paraissent plus élevées dans les organes étiolés que dans les verts; mais ce mode d'expression ne tient pas compte des inégalités de poids. Il nous a paru plus significatif d'exprimer les résultats par rapport au nombre d'organes : dans les graphiques 1 et 2, les activités sont rapportées au poids sec de 100 organes ou à l'azote protéique de 100 organes.

Crésolase. — L'étiolement ne modifie pas la répartition de cette enzyme dans les organes des deux Solanacées : l'activité est presque nulle dans les cotylédons et généralement maximale dans les racines.

Rapportée au poids sec de 100 *organes*, l'activité crésolase des hypocotyles étiolés est toujours supérieure à celle des verts. Pour les cotylédons et les racines, les différences sont négligeables à 12 jours, mais se précisent en fonction de l'âge; à 21 jours, les cotylédons étiolés sont devenus plus actifs que les verts tandis que les racines sont sensiblement moins actives

dans les plantes étiolées (différences de l'ordre de 52 % pour le Piment, 35 % pour l'Aubergine).

Si l'on se réfère à l'azote protéique, les organes étiolés présentent sans exception une activité supérieure, ou au moins égale, à celle des organes des plantes témoins.

CATÉCHOLASE. — L'étiolement n'a pas d'influence sur la distribution de l'*o*-diphénolase; les cotylédons très actifs chez le Piment, le sont beaucoup moins chez l'Aubergine. Les racines sont très actives et la marche de l'oxydation de l'*o*-diphénol présente les anomalies signalées par l'un de nous (1) pour *Lycopersicum esculentum* Mill.

Exprimée pour 100 *organes*, l'activité du catalyseur est, dans les hypocotyles étiolés, uniformément supérieure à celle des verts. Mais la différence s'atténue et tend à disparaître au cours de la croissance : elle passe de 35 à 16 % dans le cas du Piment. Cotylédons et racines étiolés présentent une activité moindre que celle des organes verts correspondants.

Mais, comme pour la crésolase, *le second mode d'expression* fait apparaître une nette exaltation des activités dans les organes étiolés; les écarts, au profit de ces derniers, s'accentuent d'un stade à l'autre.

En résumé, l'étiolement modifie les activités du complexe phénolase; si on les rapporte au poids sec de 100 organes, il existe une opposition entre les hypocotyles et les autres organes de la plante étiolée. Cette opposition est aussi morphologique : à 12 jours, les hypocotyles étiolés sont plus grands et fournissent plus de matière sèche que les verts, ils augmentent de taille et de poids en fonction de l'âge. Le mode de référence qui relie directement les activités aux teneurs en protéines est plus significatif : il fait apparaître que les activités du complexe phénolase augmentent nettement en fonction de l'étiolement. L'exaltation se vérifie, dans tous les organes, à tous les stades, pour les deux Solanacées.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) C. LACAVE-BEAUCHAMP, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2924.

(*Laboratoire de Physiologie végétale*, 3e *cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'acide gibbérellique sur le métabolisme azoté de* Lathyrus odoratus *L. var. Cupidon nain.* Note (*) de Mme **Germaine Castan**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide gibbérellique perturbe le métabolisme de l'azote : les teneurs en azote total, soluble et protéique diminuent dans les racines et les feuilles âgées; elles augmentent dans les tiges et les jeunes feuilles. On note une chute très importante de l'acide allantoïque dans les feuilles âgées des plantes traitées.

L'action de l'acide gibbérellique a surtout été envisagée aux points de vue morphologique, cytologique et auxinique, mais ses répercussions sur le métabolisme azoté n'ont été que très partiellement étudiées jusqu'ici. Il était donc intéressant d'aborder les différents aspects de ce problème.

Les conditions de culture retenues sont les suivantes : après 15 h d'imbibition, dans l'eau distillée pour les plantes témoins, dans une solution aqueuse d'acide gibbérellique à la concentration de 2.10^{-4} M pour celles de l'expérience, les graines sont directement semées dans du terreau. Les cultures, effectuées à 25°, sont soumises à un éclairement journalier de 5 400 lx pendant 15 h. Les applications ultérieures d'acide gibbérellique ont lieu deux fois par semaine par pulvérisation de la solution sur les parties aériennes [1].

L'échantillonnage comporte la séparation des différents organes : racines, tiges et feuilles des plantules peu développées (15 jours au maximum). Pour des temps plus longs, le nombre de feuilles étant trop important, j'ai pris des lots successifs de quatre feuilles en partant de la base — les deux stipules se trouvant de part et d'autre du pétiole restent attachées à la tige —. Le bourgeon terminal est classé dans le lot des plus jeunes feuilles. Ce lot ne comprend pas un nombre de feuilles fixe, car les plantes traitées ont une croissance plus active.

Dans le tableau I sont rassemblés les résultats relatifs à l'azote total et à l'azote protéique, ainsi que les variations du poids sec et de l'azote protéique en fonction de l'âge, pour les racines et les tiges. Les valeurs concernant l'azote sont rapportées au poids sec de 100 organes. Les pourcentages sont toujours calculés par rapport aux plantes témoins.

Tableau I (*).

Age des cultures en jours.	Racines.						Tiges.					
	N total.		N protéique.		Var. N prot.	Var. poids sec.	N total.		N protéique.		Var. N prot.	Var. poids sec.
	T.	AG.	T.	AG.			T.	AG.	T.	AG.		
15...	53	31	28	17	−40%	−38%	82	139	30	45	+ 51%	+ 91%
21...	55	33	32	20	−36%	−36%	90	135	32	86	+ 53%	+ 80%
30...	48	33	31	22	−29%	−28%	94	201	46	95	+107%	+167%

(*) T, plantes témoins; AG, plantes traitées par l'acide gibbérellique.

Dans les racines témoins, la teneur en azote total diminue avec l'âge alors que celle en azote protéique reste à peu près constante; dans les tiges c'est une augmentation qu'on observe dans les deux cas. Par rapport au témoin l'acide gibbérellique provoque toujours une baisse de l'azote total et de l'azote protéique dans les racines et une augmentation très sensible dans les tiges.

En ce qui concerne les feuilles, les deux premiers lots (F_1, F_2), prélevés à partir de la base des plantes traitées âgées de 30 jours, ont des teneurs en azote total et protéique inférieures à celles des témoins : la diminution est de l'ordre de 40 à 50 %. Par contre, pour les plus jeunes feuilles des plantes traitées (lot F_3), on note une augmentation de l'azote total et de l'azote protéique dans des proportions analogues aux précédentes. Le sens de ces variations est déjà significatif après 21 jours de culture.

Le tableau montre également un parallélisme net entre les variations, calculées en pour-cent, du poids sec et de l'azote protéique. Pour les racines traitées, la diminution de l'azote est identique à celle du poids sec; les différences de poids observées pourraient être attribuées à un ralentissement des synthèses protéiques. Dans le cas des tiges, le problème est plus complexe : l'augmentation du pourcentage d'azote par rapport aux témoins, bien qu'étant très importante, reste toujours inférieure à celle du poids sec. Les synthèses protéiques seules ne suffisent donc pas à expliquer cet accroissement de poids.

Les résultats des déterminations relatives à l'azote soluble sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Age de cultures en jours.	Azote soluble en milligrammes rapporté au poids sec en grammes de 100 organes. Racines.		Tiges.	
	T.	AG.	T.	AG.
15	25	14	52	94
21	23	13	58	49
30	17	11	48	106

L'azote soluble des racines et des tiges des plantes témoins diminue avec l'âge des plantes. Dans les racines, le traitement par l'acide gibbérellique provoque, par rapport aux témoins, un abaissement très net de la teneur en azote soluble allant de 43 % pour les plantes de 15 et 21 jours à 33 % pour des cultures plus âgées. Dans les tiges, au contraire, c'est généralement une augmentation qu'on constate. L'écart maximal, de 121 %, est obtenu après 30 jours, les résultats étant rapportés au poids sec de 100 organes.

Parmi les composés entrant dans la fraction azotée soluble, l'acide allantoïque présente des variations intéressantes à considérer (tableau III) qui sont d'ailleurs maximales après 30 jours de culture.

TABLEAU III.

Plantes de 30 jours.	Témoins.	Traitées.
Azote soluble en % du poids sec	2,3	1,9
Acide allantoïque en % du poids sec	0,37	0,18
Poids sec en grammes de 100 organes	2,1	5,6
Azote soluble en milligrammes rapporté au poids sec en grammes de 100 organes	48	106
Acide allantoïque en milligrammes rapporté au poids sec en grammes de 100 organes	7,7	10,0
Azote-acide allantoïque/azote soluble	0,05	0,03

Dans les tiges des plantes traitées dont l'augmentation de poids est notable l'uréide est présent en plus grande quantité si les résultats sont rapportés au poids sec de 100 organes. Ceci n'est plus vrai lorsque la teneur en acide allantoïque est rapportée à l'azote soluble : c'est alors une diminution qu'on observe.

L'acide gibbérellique perturbe aussi le métabolisme de l'acide allantoïque au niveau des feuilles, en provoquant une chute très importante de cet uréide dans les feuilles âgées : 67 et 92 % quand les valeurs sont respectivement rapportées au poids sec de 100 organes et à l'azote soluble. Le devenir de l'acide allantoïque pose donc un problème. L'étude des enzymes de la dégradation de l'acide urique s'avère ici particulièrement importante.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) Les observations morphologiques confirment celles faites par BRIAN et GROVE, *L'acide gibbérellique*, XVI, 63, 1957, p. 161-171.

(*Laboratoire de Physiologie végétale*, 3e *cycle*,
Faculté des Sciences, Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Stabilité de l'équilibre minéral du Maïs.* Note de MM. **Jean Calmès** et **Jules Carles**, présentée par M. Raoul Combes.

Malgré d'importantes variations dues aux divers stades de développement, aux conditions extérieures ou aux carences, le Maïs maintient toujours dans des limites étroites les proportions relatives des éléments entre eux.

Après une analyse détaillée de divers pieds de Maïs, si l'on rapporte le taux des divers éléments au poids frais ou même au poids sec, les nombres paraissent tellement disparates qu'il devient impossible de préciser un taux normal pour chacun.

Voici, par exemple, des expériences réalisées sur quelques variétés de Maïs hybride. La première expérience, quelque temps avant la floraison, concerne quatre pieds dont l'un est convenablement approvisionné, tandis que le second manque de phosphore, le troisième de potassium et le quatrième d'azote. La seconde expérience, après la floraison, comprend trois pieds dont l'un est normal, le second carencé en magnésium, le troisième en calcium. La troisième expérience, lors de la maturité laiteuse, comprend trois pieds dont l'un est normalement approvisionné en azote, tandis que le second en a un léger excès et le troisième une carence. La quatrième expérience considère des pieds normaux à maturité.

Azote, phosphore, potassium, magnésium et calcium ont été dosés dans tous et chacun des limbes, dans toutes les gaines et dans les parties correspondantes de la tige, et chaque nombre est une moyenne de plusieurs pieds. Pour les cations K, Mg et Ca les dosages sont exprimés en milliéquivalents, pour N et P en millimoles.

Dans un pied normal, le taux moyen d'azote pour 100 g de poids frais, passe progressivement de 4,7 dans la tige à 71 au sommet des limbes, le taux de phosphore de 1,2 à 3,10, le total du potassium avec le magnésium et le calcium de 10,7 à 30. Suivant les limbes, le taux moyen d'azote varie de 35,5 à 48,3, celui du phosphore de 6,7 à 10 celui du potassium + magnésium + calcium de 24,4 à 33,9.

Cependant ces taux demeurent toujours plus ou moins solidaires et, par exemple, dans les limbes, lors de l'épiaison, nous voyons une carence azotée faire diminuer le taux d'azote de 24 %, tandis que celui du phosphore diminue de 14 % et l'ensemble potassium + magnésium + calcium de 30,5 %. Un excès d'azote augmente le taux d'azote de 21 %, mais celui du phosphore augmente de 6,5 % et celui du potassium + magnésium + calcium de 4 %.

Ceci nous laisse prévoir que les taux seraient beaucoup plus stables et moins sujets à variations si, au lieu de les rapporter au poids frais ou

au poids sec de la plante, nous les considérions les uns par rapport aux autres.

Faisons égal à 100 le total des taux (en milliéquivalents ou en millimoles) de l'azote, du phosphore, du potassium, du magnésium et du calcium et considérons les proportions relatives de chaque élément dans cet ensemble. Voici, par exemple, à la fin de l'épiaison, le tableau de ces proportions dans 12 limbes d'un pied de Maïs bien pourvu en engrais; les limbes sont groupés trois par trois en partant du bas.

	N.	P.	K.	Mg.	Ca.	K + Mg + Ca.
1er groupe.......	59,0	2,7	18,7	4,9	14,7	38,3
2e »	58,1	3,3	19,2	5,6	13,8	38,6
3e »	58,7	3,5	17,9	6,3	13,6	37,8
4e »	61,6	3,5	14,4	7,6	12,9	34,9

Ce tableau montre le peu de différence existant entre les limbes d'un même pied, et à quel point les proportions relatives des éléments sont communes, malgré leurs variations par rapport au poids sec. Il est donc possible de faire une moyenne générale de tous les limbes, afin d'embrasser un plus grand ensemble d'un seul coup d'œil.

Voici, par exemple, le tableau représentant l'ensemble des variations

Proportions relatives des principaux éléments minéraux dans les limbes de Maïs à divers stades et avec diverses carences.

	Azote.	Phosphore.	K + Mg + Ca.
I. Avant la floraison :			
Pied bien approvisionné............	65,5	3,2	31,3
» carencé en P..................	67,7	2,1	30,2
» » en K..................	64,4	3,2	32,4
» » en N..................	64,1	2,9	33,0
II. Après floraison :			
Pied bien approvisionné............	58,6	3,4	38,0
» carencé en Mg................	58,7	4,1	37,2
» » en Ca.................	58,3	4,7	37,0
III. Stade de maturité laiteuse :			
Pied bien approvisionné............	48,6	2,4	49,0
» avec supplément de N..........	51,1	1,6	47,3
» » carence de N..............	49,7	4,1	46,2
IV. Maturité :			
Pied bien approvisionné............	37,0	1,8	61,2

de proportion qui peuvent se présenter dans les limbes au cours de la vie du Maïs et dans les différentes conditions de nos expériences, pour l'azote, le phosphore et l'ensemble potassium-magnésium-calcium.

Ce tableau révèle une grande uniformité en même temps qu'une évolution progressive et régulière en fonction de l'âge. L'azote ne s'écarte guère de 65 % en pleine croissance, de 58 % après l'épiaison, de 50 % au stade de la maturité laiteuse, pour descendre au-dessous de 40 % à maturité,

remplacé progressivement, non par le phosphore, mais par les trois cations. Une si légère variation montre à quel point est stable la proportion et l'équilibre des éléments.

Cette stabilité est d'autant plus surprenante que nous constatons, à d'autres points de vue, d'énormes variations. Dans la première expérience, par exemple, la croissance est fortement perturbée : alors que les pieds normaux pèsent en moyenne 280 g, les pieds carencés en azote pèsent 235 g et les pieds carencés en phosphore 76 g seulement, soit une baisse de 16 et 73 %.

Dans notre seconde expérience, le poids sec des grains qui est de 93 g pour le pied normal, passe à 21 g pour le pied sans azote et à 162 g pour le surplus d'azote, soit une diminution de 77 % et une augmentation de 74 %. Malgré cette différence, tous ces grains ont pratiquement la même proportion d'azote (73,1 %), de phosphore (7,6 %) et de potassium-magnésium-calcium (19,3 %).

Ce n'est pas seulement dans les limbes et les grains, mais dans toutes les parties de la plante qu'on retrouve une telle stabilité, et ceci nous montre que les parties variables sont les glucides, glucides solubles et résidus cellulosiques, qui représentent d'ailleurs, en volume et en poids, la plus grande masse de matière végétale.

Dans la stabilité de ses taux, cet équilibre, qui existe vraisemblablement dans tous les végétaux [1], est propre au Maïs ou, plus exactement, à chacun de ses organes car la proportion de chaque élément varie suivant les parties étudiées [2] et l'on risquerait fort de ne pas soupçonner une telle constance si le dosage portait sur l'ensemble de la plante. Puisqu'il se maintient, cet équilibre témoigne que le minimum toléré par tel ou tel organe n'est pas très éloigné du maximum, et ceci contribue à poser sous un jour plus concret le problème du minimum.

(1) J. Carles, L. Soubiès, R. Gadet et P. Maury, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 80.
(2) J. Carles, L. Soubiès et R. Gadet, *C. R. Acad. Agric.*, 22 mai 1957.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse* et *Station de Recherches Agronomiques de l'Office National industriel de l'Azote.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Gradients auxines-oxydasiques des coléoptiles de blé.* Note de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Jacques Dubouchet**, présentée par M. Raoul Combes.

En vue d'établir les relations entre le métabolisme auxinique de coléoptiles de blé décapitées, en cours de régénération physiologique, il nous a paru essentiel de mettre en évidence, d'abord sur des plantes intactes, l'activité des systèmes auxines-oxydasiques responsables de l'état auxinique dont dépend, au moins en partie, leur croissance. C'est l'objet de cette Note préliminaire.

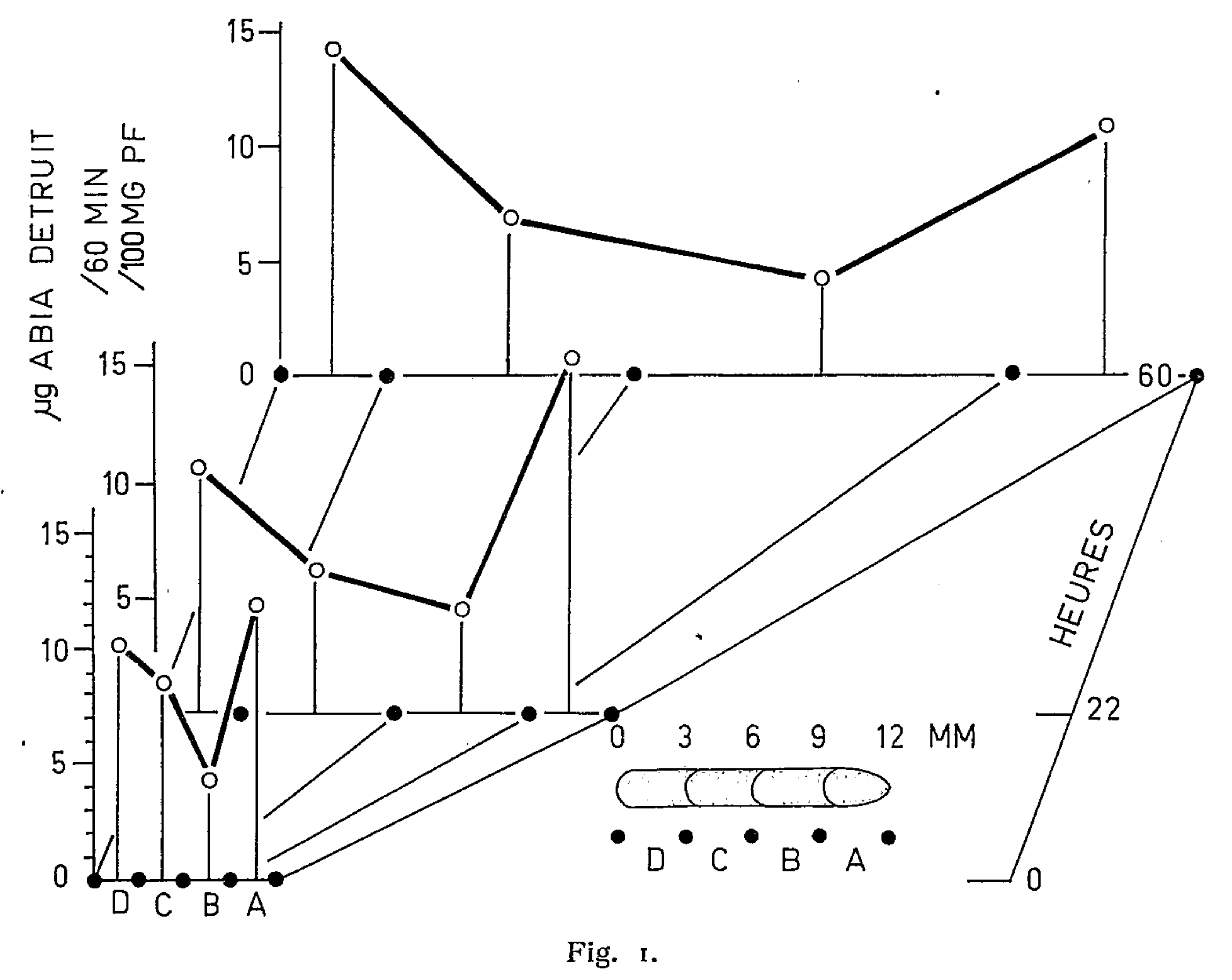


Fig. 1.

Nous avons utilisé des plantules du *Triticum sativum* (var. Vilmorin 27) cultivées à l'obscurité (25°C) sur papier filtre (eau déionisée).

Dans une première série d'essais, les coléoptiles longues de 12 mm (temps 0; vitesse de croissance faible) sont marquées à l'encre de Chine, de manière à délimiter quatre régions (A, B, C et D) de 3 mm chacune. Après 22 h (les coléoptiles mesurent approximativement 30 mm; la vitesse d'élongation est maximale) et après 60 h (longueur moyenne de 60 mm) on mesure l'allongement des régions considérées.

Dans une deuxième série d'essais, l'analyse *in vitro* de l'activité auxines-oxydasique, pour les zones A, B, C et D, prises à des temps différents (0,22 et 60 h) permit d'en établir les gradients « statique » et « dynamique » ([1]) La technique employée a été décrite ailleurs ([2]). Les résultats sont exprimés en microgrammes d'acide β-indolylacétique (ABIA) détruits après 60 mn et pour 100 mg de poids frais.

Nos observations (*fig.* 1) autorisent les conclusions suivantes :

1° Quel que soit l'âge des coléoptiles, l'activité auxines-oxydasique diffère d'une zone à l'autre. Un tel gradient « statique » existe dans d'autres types d'organes végétaux : épicotyle de *Pisum* étiolé ([3]), racine du *Lens culinaris* ([4]), tige du *Phaseolus multiflorus* ([5]), vrille du *Vitis vinifera* ([6]).

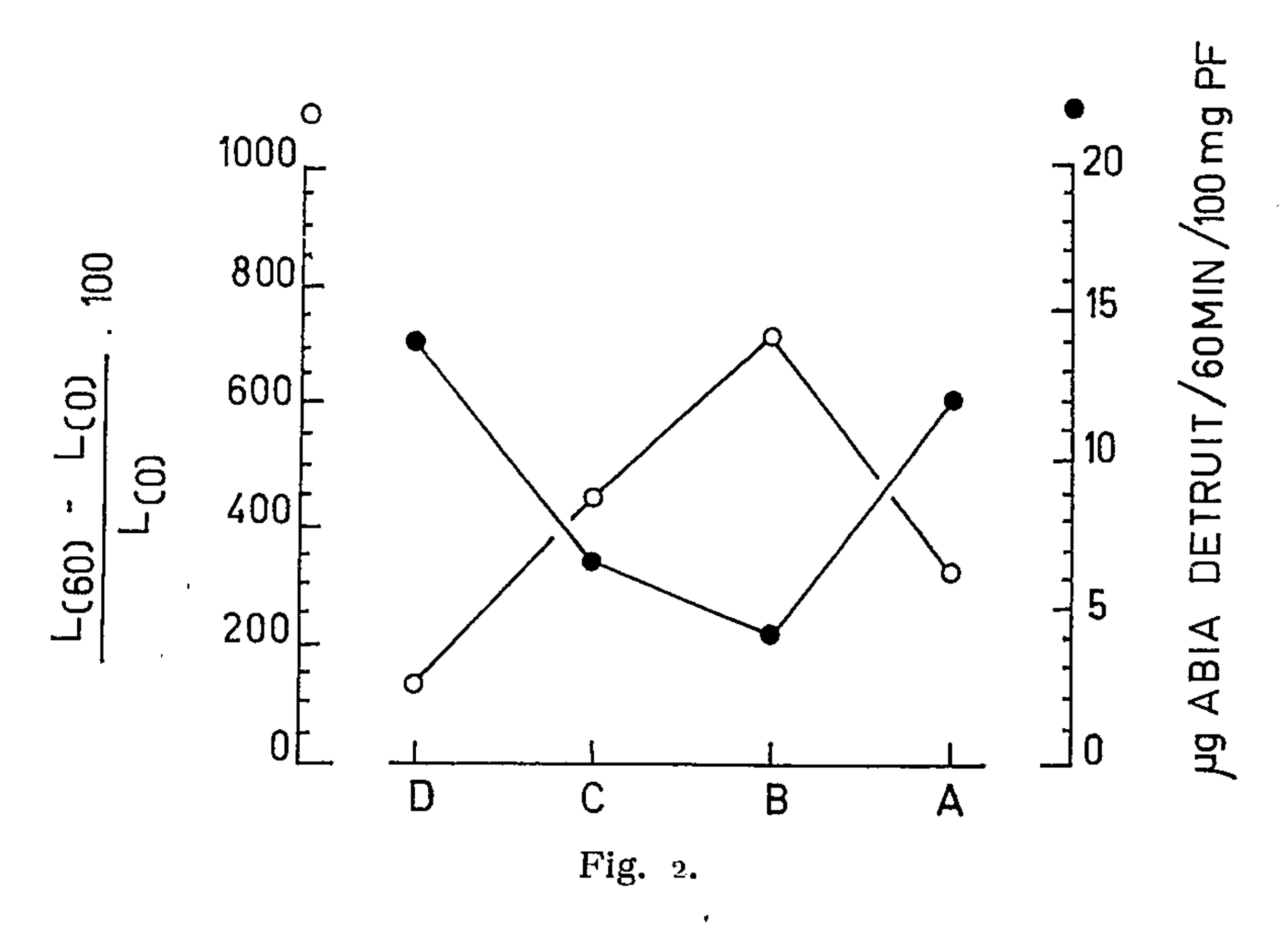


Fig. 2.

2° Cette activité est maximale dans le segment A pour les coléoptiles de 12 à 30 mm, et dans le segment D pour les coléoptiles de 60 mm; elle est, en outre, toujours la plus faible dans le segment B.

3° Pour chacun des segments envisagés, la valeur absolue moyenne de l'activité auxines-oxydasique varie peu au cours du temps.

Si l'on compare maintenant (*fig.* 2) le pour-cent d'élongation relatif présenté par chaque segment avec leur activité auxines-oxydasique (gradient auxines-oxydasique « dynamique »), entre 0 et 60 h, on constate que là où l'activité auxines-oxydasique est faible, le pour-cent de croissance est élevé (zone B) et là où la dégradation enzymatique de l'ABIA est forte, le pour-cent de croissance est réduit (zone D).

Ces observations sont en accord avec celles qui ont déjà été publiées à propos des racines du *Lens* ([7]) et mettent bien en évidence les étroites relations qu'on peut établir entre la croissance, d'une part, et le catabolisme des auxines endogènes, d'autre part.

(1) P.-E. PILET, *Bull. Soc. bot. suisse*, 71, 1961, p. 25.

(2) P.-E. PILET, *Rev. gén. bot.*, 64, 1957, p. 106; P.-E. PILET et G. COLLET, 1961 (sous presse).

(3) A. W. GALSTON et L. Y. DALBERG, *Amer. J. Botany*, 41, 1954, p. 373.

(4) P.-E. PILET et A. W. GALSTON, *Physiologia Plantarum*, 8, 1955, p. 888; P.-E. PILET, *Experientia*, 13, 1957, p. 35; *Plant Growth Regulation, Fourth Intern. Conf.*, 1961, p. 167.

(5) P.-E. PILET et L. BAILLAUD, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1530.

(6) P.-E. PILET et E. LAMPSIDIS, *Bull. Soc. bot. suisse*, 70, 1960, p. 297.

(7) P.-E. PILET, *Les Phytohormones de croissance; méthodes, chimie, biochimie, physiologie, applications pratiques*, Masson, Paris, 1961, p. 301 et suiv., 593 et suiv.

CHIMIE CELLULAIRE. — *Sur la lignine élaborée par les tissus d'arbre cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Fernand Barnoud**, présentée par M. René Souèges.

L'application d'une microméthode d'oxydation alcaline aux membranes provenant de souches de tissu cambial de plantes ligneuses cultivées *in vitro* d'une manière indéfinie a permis de mettre en évidence l'existence d'hydroxyaldéhydes aromatiques très caractéristiques de la présence de lignine.

Dans une étude précédente [1], nous avions abordé l'étude de la lignine synthétisée par le tissu cambial de deux plantes ligneuses cultivé *in vitro.* Nos travaux avaient consisté principalement en des études spectrographiques dans l'infrarouge et l'ultraviolet à partir de produits d'extraction obtenus par différents solvants de la lignine. Les très faibles quantités de produits ligneux obtenus et la difficulté de séparer sans altération la lignine vraie des polyoses qui lui sont associés ne nous avaient pas permis d'obtenir des spectres suffisamment détaillés pour affirmer la présence d'une fraction aromatique.

L'utilisation de la microméthode d'oxydation alcaline dans les conditions précisées par Stone et Blundell [2] nous a conduit par contre à des résultats particulièrement nets. Les aldéhydes aromatiques obtenus lors de l'oxydation du bois par le nitrobenzène en milieu alcalin ont pu être caractérisés dans les membranes des souches énumérées ci-dessous, toutes entretenues sur le milieu de base de Nobécourt, contenant 3 % de glucose et, dans certains cas, un facteur de croissance.

a. Tissus de Lilas (*Syringa vulgaris* L.), souche accoutumée 1953 [3]. Cette souche a gardé la propriété de former des cellules ligneuses du type trachéide.

b. Tissus de Rosier (*Rosa wichuraiana*), souche Nobécourt 1945 [4]. Cette souche a perdu le pouvoir de former des éléments lignifiés différenciés.

c. Tissus de Charme (*Carqinus Betulus* L.), souche 1954. Ces tissus sont cultivés sur milieu de Knop contenant 0,1 mg/l d'acide indol-β acétique et 10 % de lait de Coco. Ils ne renferment pas de cellules ligneuses.

d. Tissus de Sequoia (*Sequoia sempervirens* Endl.). Deux souches distinctes que nous avons isolées en 1958 dans les laboratoires du Docteur Ball aux États-Unis :

— Souche 2.4-D, cultivée sur milieu de Knop contenant 1 mg/l d'acide 2.4-dichloro-phénoxyacétique.

— Souche A. I. A. cultivée sur milieu de Knop contenant 1 mg/l d'acide indol-β acétique.

Les tissus de ces deux souches présentent de nombreuses trachéides groupées en îlots.

La séparation des aldéhydes a été réalisée, d'une part en chromatographie ascendante par le butanol saturé d'une solution ammoniacale à 3 % et, d'autre part, en chromatographie descendante par l'éther de pétrole saturé d'eau. Les taches d'aldéhyde syringique, de vanilline, d'aldéhyde parahydroxybenzoïque ont été déterminés, après révélation à la 2.4-dinitrophénylhydrazine, par comparaison avec des aldéhydes de référence. Deux autres spots, X_1 et X_2, non identifiés, sont toujours présents en séparation ascendante.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-après. L'importance des taches obtenues est traduite d'une manière semi-quantitative. 150 mg de membranes ont été utilisés dans tous les cas (poids sec absolu après entraînement des polyholosides et polyuronides hydrosolubles et après corrections pour les cendres et l'azote protéique).

Taches obtenues en chromatographie ascendante.
(Butanol saturé de NH_4OH 3 %, 16 h d'élution.)

Tissus utilisés.	Milieu de culture.	A. S.	V.	A. P. B.	X_1.	X_2.
Syringa vulgaris L. (souche 1953)..........	Knop. Glucose : 3 %	+++	+++	+	+++	+++
Rosa wichuraiana (souche Nobécourt 1945)...	Knop. Glucose : 3 %	++	+++	+		
Carpinus Betulus L. (souche 1954)...........	Knop. Acide indol-β-acétique : 0,1 mg/l. Lait de Coco : 10 % Glucose : 3 %.	++	+++	+	+++	+++
Sequoia sempervirens Endl...	Knop. Acide 2.4-dichlorophénol-xyacétique : 1 mg/l Glucose : 3 %		+++	+	+++	+++
Sequoia sempervirens Endl...	Knop. Acide indol-β-acétique : 1 mg/l. Glucose 3 %.		+++	+	+++	+++
Bois de *Syringa vulgaris* (métaxylème)...........		+++++	+++	+	+++	+++

A. S., aldhéhxde syringique; V., vanilline; A. P. B., aldéhyde parahydroxybenzoïque.
X_1, spot de R_f 0,23; réaction négative à la 2-4-dinitrophénylhydrazine. Fluorescence violet intense.
X_2, spot de R_f 0,92; réaction positive à la 2.4-dinitrophényldrazine.

On peut voir que la présence de vanilline est constante dans les souches utilisées et que celle de l'aldéhyde syringique l'est également dans les tissus des trois Dicotylédones, mais il convient de noter que les proportions de ces deux aldéhydes sont différentes de celles qui sont obtenues par oxydation alcaline du bois de Lilas.

Ces constatations montrent que le tissu cambial d'arbre cultivé *in vitro* a la propriété de synthétiser une lignine vraie. Ces données sont à rapprocher de celles qui ont été établies récemment par Kratzl ([6]), Freudenberg ([7]) et Nord ([8]), lesquels par l'utilisation de composés organiques divers marqués au ^{14}C, ont nettement établi le rôle fondamental de la zone cambiale dans le processus de synthèse de la lignine.

(*) Séance du 16 octobre 1961.
(1) PH. TRAYNARD et F. BARNOUD, *Bull. A. T. I. P.*, 6, 1957, p. 237.
(2) J. E. STONE et M. J. BLUNDEL, *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed., 23, n° 1, 1951, p. 771.
(3) F. BARNOUD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2008.
(4) P. NOBÉCOURT, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 817.
(5) F. BARNOUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1508.
(6) K. KRATZL, *T. A. P. P. I.*, 43, n° 7, 1960, p. 650.
(7) K. FREUDENBERG, *Biochemistry of wood*, Pergamon Press, 1959, p. 121.
(8) S. N. ACERBO, W. J. SCHUBERT et F. F. NORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 735-739.

(*Laboratoire de Botanique et Micrographie de l'École Fr. de Papeterie Grenoble.*)

IMMUNO-CYTOLOGIE. — *Étude en microscopie optique et électronique des « cellules immunologiquement compétentes » au cours des réactions de greffe* [1]. Note (*) de MM. **Jacques-Louis Binet** et **Georges Mathé**, présentée par M. Albert Policard.

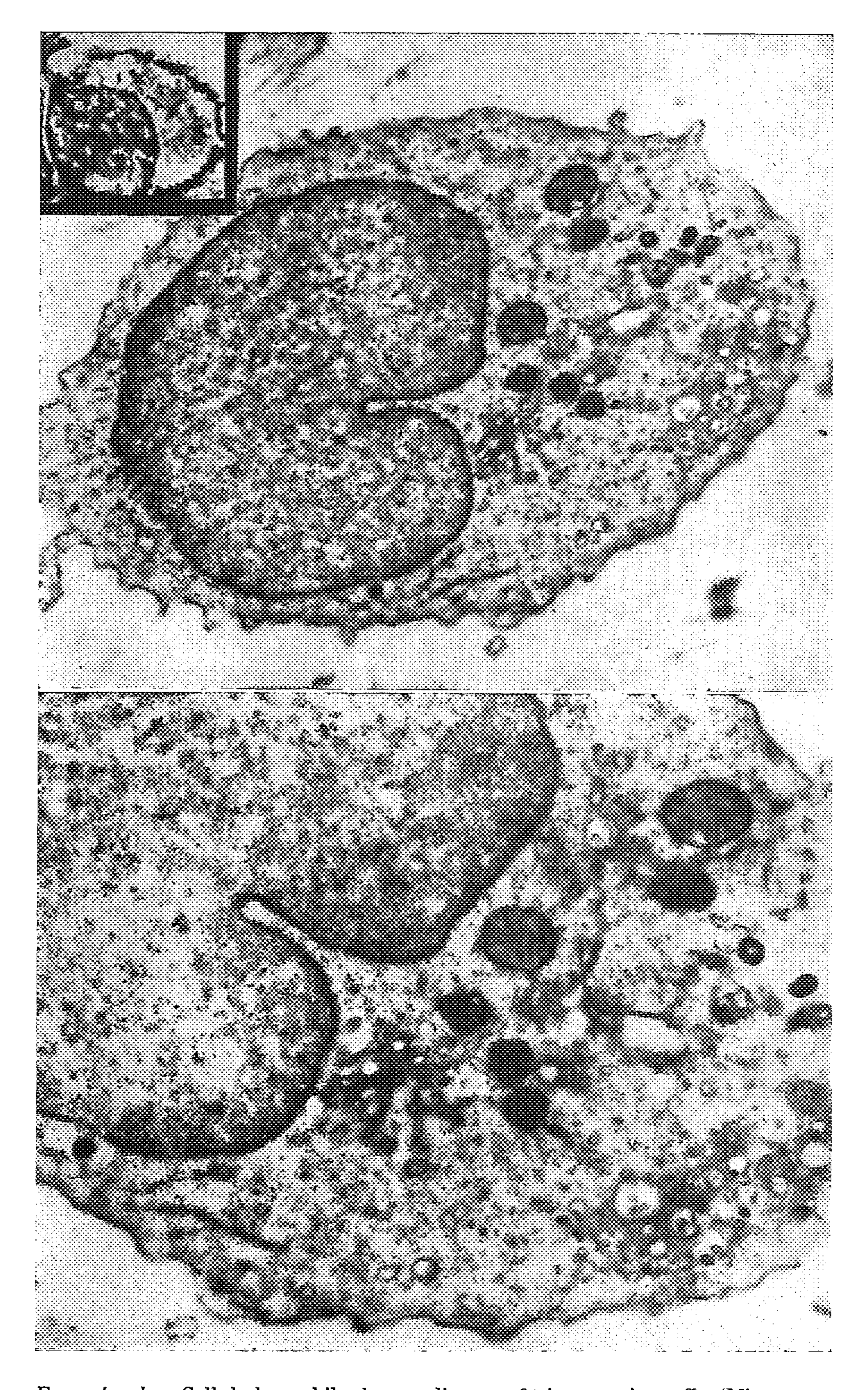
Les cellules observées dans la réaction du greffon contre l'hôte, hyperbasophiles, ne présentent pas de réticulum endoplasmique. Des cellules de même aspect, mais moins nombreuses sont retrouvées dans le ganglion satellite de la réaction de greffe de peau allogénique.

Dans les ganglions lymphatiques satellites de greffon allogénique prolifèrent des cellules à cytoplasme très basophile [8], pyroninophile, qui sont habituellement rapprochées de celles observées dans les tissus lymphoïdes après stimulation par un antigène bactérien [5]; les noms qui leur ont été attribués varient d'un auteur à l'autre, mais il est classique d'admettre leur évolution vers le plasmocyte [6].

Étudiant dans des ganglions satellites d'un greffon de peau allogénique (DBA 2), la réaction cellulaire de souris receveurs (C 57 B 16), nous avons retrouvé ces cellules à cytoplasme hyperbasophile, pyroninophile. Au microscope électronique, elles présentent une grande richesse en ribosomes mais pas de réticulum endoplasmique, ce qui les distingue des plasmocytes tels qu'ils ont été définis par H. Braunsteiner [3], W. Stoeckenius [10] et J. P. Thiery [11]. Mais cette conclusion ne saurait être donnée sans réserves, étant donné le nombre relativement peu élevé des cellules à cytoplasme basophile dans ces ganglions. D'où l'incertitude de la superposition des constatations en microscopie optique et en microscopie électronique.

Aussi avons-nous étudié les aspects cytologiques des réactions de greffe dans un système génétique tel que la réaction se fasse du greffon contre l'hôte, réaction suggérée par Dempster [4] et Simonsen [9]. Dans le système utilisé, le greffon est constitué de 10^7 cellules ganglionnaires de la lignée parentale C 57 B 16 injectées, par voie veineuse, à des souris F_1(C57 B 16 × DBA 2) irradiées 2 h auparavant *in toto* à la dose de 500 rad. Ce système nous a antérieurement permis d'observer la prolifération des cellules administrées contre lesquelles le receveur ne peut produire d'anticorps, prolifération suivie de leur lyse que nous avons proposé d'interpréter comme la conséquence d'effets nocifs, à leur égard, des antigènes DBA 2 [7].

L'examen en microscopie optique des ganglions permet d'observer, dès le 4e jour, un très grand nombre de cellules à cytoplasme très basophile et de grande taille. A cette date, la plupart d'entre elles ont des caractères de cellules très immatures. Dans les jours qui suivent, leur aspect rappelle celui des histiocytes au sens de M. Bessis [2] (cellules différentes des cellules réticulaires). Mais ces histiocytes sont particulièrement basophiles; la



En cartouche : Cellule basophile du ganglion, au 8e jour après greffe. (Microscope optique.)

En haut : Cellule identique au microscope électronique. (G × 15 500.)

En bas : Détail de la région centrosomique de la même cellule. Noter l'encoche nucléaire, l'appareil de Golgi très développé, l'ergastoplasme peu abondant et les nombreux ribosomes. (G × 24 000.)

chromatine nucléaire est très fine, leurs nucléoles nombreux et parfois de très grande taille. Leur noyau est très contourné; leur protoplasme contient très fréquemment des vacuoles claires. Vers le 10e jour, on assiste à une raréfaction de ces cellules ainsi d'ailleurs que des autres éléments des ganglions qui évoluent vers l'hypoplasie ou l'aplasie.

A l'examen au microscope électronique, on retrouve facilement ces cellules étant donné leur très grand nombre. Elles ne contiennent pas l'ergastoplasme qu'on observe dans les plasmocytes; leur cytoplasme est très riche en ribosomes; leur appareil de Golgi est très développé. Les noyaux sont souvent polylobés, les cytoplasmes fréquemment vacuolaires.

L'examen d'animaux témoins (greffes isogéniques) ne montre pas ce phénomène.

Ces observations posent le problème de la dualité des « cellules immunologiquement compétentes ». Le plasmocyte était considéré jusqu'ici comme la seule cellule capable de sécréter des anticorps, ce qui ne fut démontré en fait que pour les anticorps humoraux (5). Or, les réactions immunologiques de greffe n'entraînent pas la libération d'anticorps humoraux efficaces, l'immunisation ne pouvant être transmise que par le transfert de cellules lymphoïdes (immunité adoptive) : il n'est donc pas déraisonnable de suggérer que cette absence d'anticorps humoraux efficaces serait précisément liée, au cours des réactions immunologiques de greffe, à l'absence d'ergastoplasme.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) Travail effectué avec l'aide du Centre d'Études nucléaires (contrat n° 3919/r).

(2) M. Bessis, *Traité de Cytologie sanguine*, 1 vol., Masson et Ce, Paris, 1954, p. 464.
(3) H. Braunsteiner, K. Fellinger et K. Pakesch, *Blood*, 8, 1953, p. 916.
(4) W. J. Dempster, *An introduction to experimental surgical studies*, 1 vol., Blackwell scient. publ., Oxford, 1957, p. 96.
(5) A. Fagraeus, *Acta med. Scandinav.*, 130, 1948, p. 204.
(6) A. Fagraeus, *Cellular aspects of immunity*, 1 vol., Churchill, Londres, 1960.
(7) G. Mathé et J. L. Amiel, *Rev. franç. Ét. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 20.
(8) R. S. Scothorne, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 64, 1956, p. 1028.
(9) M. Simonsen, *Acta Path. Microbiol. Scandinav.*, 40, 1957, p. 480.
(10) W. Stoeckenius, *Verh. Desch. Ges. Path.*, 41, 1957, p. 304.
(11) J. P. Thiery, *Cellular aspects of immunity*, 1 vol., Churchill, Londres, 1960.

(*Laboratoire de Recherches du Centre National de Transfusion sanguine et Centre de Recherches cancérologiques et radiopathologiques de l'Association Claude-Bernard, Hôpital Saint-Louis.*)

TÉRATOLOGIE. — *Phénomènes tératologiques observés chez les descendants des embryons de poulets traités à la solution de Tyrode et à l'acide désoxyribonucléique dissous dans la solution de Tyrode.* Note (*) de MM. **Petar N. Martinovitch**, **Dusan T. Kanazir**, **Zoran A. Knezevitch** et Mlle **Marta M. Simitch**, présentée par M. Robert Courrier.

Les solutions de Tyrode et d'acide désoxyribonucléique (ADN) hautement polymérisé, préparé à partir du testicule de poulets Rhode Island Rouge, injectées toutes les deux aux embryons des poulets Leghorn Blanc, ont provoqué des malformations chez leurs descendants. Les sujets des générations F_1 et F_2 provenant des parents apparemment normaux ont montré différents types de malformations. La solution de Tyrode seule est capable de provoquer des malformations, mais, en présence de l'ADN, le nombre de malformations s'élève d'une façon significative.

Dans le but d'étudier le rôle biologique de l'acide désoxyribonucléique chez des oiseaux, depuis 1957 nous avons traité le problème d'une façon un peu différente de celle de Benoit et coll. ([1]), ([2]). L'acide désoxyribonucléique (ADN) d'une race de poulets a été injecté par voie intraveineuse aux embryons d'une autre race. Les races des poulets utilisés sont le Rhode Island Rouge et le White Leghorn. L'ADN hautement polymérisé a été préparé à partir du testicule des poulets Rhode Island Rouge et injecté aux embryons de White Leghorn par voie intraveineuse. Les injections ont été faites le 4e jour et aussi le 8e et le 12e jour du développement, si le besoin s'en présentait. Les quantités d'ADN injecté furent de l'ordre de 5, 12 et 80 μg par embryon. La concentration de l'ADN dissous dans la solution de Tyrode fut 1 à 2 mg/ml. Les volumes injectés furent 0,01 à 0,02 ml par embryon. Les embryons témoins ont reçu 0,01 à 0,02 ml de solution de Tyrode seul injecté par la même voie. On a constaté des malformations chez les descendants (F_1 et F_2) des embryons traités. Nous parlerons ultérieurement des données relatives aux changements de la pigmentation du plumage chez les sujets de F_1 et F_2 des oiseaux traités à l'ADN.

La présente Note a pour objet de faire connaître les malformations observées chez les descendants issus de l'accouplement des mâles et femelles White Leghorn traités, au cours de l'embryogenèse, à l'ADN de Rhode Island Rouge et à la solution de Tyrode.

Il est intéressant de noter que les embryons ayant reçu de petites quantités de solution de Tyrode (0,01 à 0,02) et d'ADN (5 et 12 μg) n'ont pas présenté de malformations. C'est seulement parmi les embryons qui ont reçu des quantités plus grandes de solution de Tyrode (0,05 à 0,06) et d'ADN (80 μg) qu'on a observé trois embryons avec des malformations au niveau du bec. 19 embryons sur 162 injectés à la solution de Tyrode et 19 embryons sur 114 injectés d'ADN dissous dans la solution de Tyrode ont fait une éclosion normale et sont arrivés à leur maturité sexuelle.

TABLEAU I.

Malformations des descendants (F_1 *et* F_2) *provenant des sujets traités à la solution de Tyrode et à l'ADN dissous dans la solution de Tyrode.*

Croisement des oiseaux traités.	Nombre d'œufs incubés.	Nombre d'œufs stériles.	Nombre d'embryons morts précocement.	Nombre d'embryons morts le 10e jour ou plus tard au cours de l'incubation : Normaux.	Nombre d'embryons morts le 10e jour ou plus tard au cours de l'incubation : Malformés.	% des malformations.	Embryons éclos : Nombre.	Embryons éclos : %.
Croisement des receveurs de solution de Tyrode (F_1).								
0.01 × 0.01........	223	59	45	100	7	6,6	12	10,0
Croisement des receveurs d'ADN (F_1).								
12 et 5 × 12 et 5....	41	-	13	21	3	12,5	4	9,7
5 × 5..............	82	3	12	31	7	18,4	29	36,7
12 × 12............	32	1	10	6	6	50,0	9	29,0
12 × 80............	113	13	10	35	37	51,3	18	18,0
Croisement des sujets de F_1 *provenant des receveurs d'ADN* (F_2).								
12 et 5.............	201	100	16	60	9	13,0	16	15,8
5 × 5..............	352	29	47	199	14	6,6	63	19,6
12 × 12............	86	51	15	17	2	10,5	1	2,8
12 × 80............	117	17	26	35	28	44,4	11	11,0

TABLEAU II.

Capacité de pondre, poids des œufs et viabilité des embryons de F_1 *et* F_2 *provenant du croisement des sujets ayant reçu soit de l'ADN, soit de la solution de Tyrode.*

Type du croisement.	Nombre de poules qui ont pondu.	Période de la ponte par poule (mois).	Nombre total d'œufs pondus.	Nombre d'œufs stériles.	% des œufs stériles.	Poids des œufs.	Embryons morts en cours d'incubation : Nombre.	Embryons morts en cours d'incubation : %.	Embryons éclos : Nombre.	Embryons éclos : %.
Croisement des receveurs de solution de Tyrode (F_1).										
0.01 × 0.01 (1959)..	1	9	75	12	16,0	44,3	55	87,3	8	12,7
0.01 × 0.01 (1960)..	3	6	148	47	35,7	51,2	97	96,0	4	4,0
Croisement des receveurs d'ADN (F_1).										
12 et 5.............	2	2	41	-	-	51,8	37	90,3	4	9,7
5 × 5..............	1	9	82	3	3,7	52,9	50	63,3	29	36,7
12 × 12............	1	9	32	1	3,1	52,6	22	71,0	9	29,0
12 × 80............	1	22	113	13	11,5	51,6	82	82,0	18	18,0
Croisement des sujets de F_1 *provenant des receveurs d'ADN* (F_2).										
12 et 5............	3	13	201	100	50,0	48,2	85	84,0	16	16,0
5 × 5..............	10	11,5	352	29	8,2	50,25	260	74	63	19,6
12 × 12............	2	13	86	51	59,3	45,5	34	97,2	1	2,8
12 × 80............	2	7	117	17	14,7	47,7	89	89,0	11	11,0

Arrivés à leur maturité sexuelle, les mâles et les femelles du même groupe, antérieurement traités, soit à la solution de Tyrode, soit à l'ADN, ont été accouplés et ils ont donné naissance à la première génération filiale (F_1). Le tableau I montre que le pourcentage des malformations chez les descendants issus de l'accouplement des sujets apparemment normaux, mais traités antérieurement par 12 et 80 μg d'ADN, est très élevé (50 % environ). Le type des malformations prédominant dans les deux groupes était le syndrome de chondrodystophie.

Les sujets normaux de F_1 appariés ont donné naissance à la deuxième génération (F_2), dans laquelle on a observé aussi un nombre très élevé de malformations. Le tableau I montre que le nombre de malformations est très important (44 %) dans un lot de la progéniture (F_2) dont les grands-parents avaient été traités par 80 μg d'ADN. Il faut signaler que nous n'avons pas encore les données concernant les sujets F_2 dont les grands-parents ont été traités uniquement à la solution de Tyrode sous un volume égal à celui dans lequel 80 μg d'ADN ont été dissous. Signalons aussi que le type prédominant des malformations de F_1 a été remplacé en F_2 par un autre type qui était le syndrome de la cyphose.

Étant donné que les oiseaux malformés sont morts en cours d'incubation, le pourcentage des malformés a été déterminé par rapport au total des embryons morts depuis le 10e jour d'incubation jusqu'à l'éclosion. Le 10e jour, les malformations peuvent être reconnues avec certitude. Soulignons aussi que le nombre d'œufs stériles chez F_1 a été plus élevé dans un lot de sujets provenant des receveurs de solution de Tyrode que dans celui provenant des receveurs d'ADN. Notons aussi que le nombre d'embryons de la première génération qui ont fait une éclosion normale était plus élevé dans le cas où les embryons provenaient du croisement des receveurs d'ADN.

Outre les phénomènes décrits, il faut signaler qu'on a aussi observé chez les descendants des altérations qui suggèrent que les substances injectées ont eu un effet, probablement direct, sur les cellules germinales des embryons traités. Un sommaire de ces changements est présenté dans le tableau II.

D'après les données présentées au tableau II, il faut noter que chez les sujets traités comme chez leurs descendants la capacité de pondre, le poids de l'œuf et la viabilité des embryons sont diminués d'une manière significative.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 448.

(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1049.

(*Laboratoire de Radiobiologie, Département de culture de tissus et de Chimie biologique,*
Institut de Sciences nucléaires « Boris Kidric »,
B. P. n° 522, *Belgrade, Yougoslavie.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Absorption du soufre radioactif par le tube digestif de* Nassa reticulata *L.* (*Gastéropode prosobranche*). Note (*) de Mme **Micheline Martoja**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le soufre radioactif incorporé à des protides est absorbé par une région définie de l'épithélium intestinal et par des amibocytes; il s'accumule dans le tissu conjonctif péritubulaire de la glande digestive et ne pénètre que tardivement dans les cellules glandulaires elles-mêmes.

Il résulte des données exposées dans une Note précédente ([1]) que la glande digestive (hépatopancréas) de *Nassa reticulata* ne semble pas jouer, dans l'absorption des aliments, le rôle que lui ont attribué la plupart des auteurs. L'ingestion d'aliments colorés par l'indigocarmin, le rouge neutre, l'encre de Chine d'une part, celle de lipides biréfringents d'autre part sont suivies d'absorption par l'épithélium digestif, de transport par des amibocytes et d'accumulation dans le tissu conjonctif péritubulaire de la glande digestive avant la pénétration dans les cellules glandulaires elles-mêmes. Ces résultats expérimentaux, qui vont à l'encontre d'une conception très généralement admise ([2]) à ([6]) devaient conduire à attribuer à l'hépatopancréas de la Nasse un rôle dans le métabolisme intermédiaire. Il y avait lieu d'en rechercher une confirmation grâce à l'emploi des isotopes radioactifs.

L'expérimentation a été faite sur des Nasses maintenues en aquarium depuis plusieurs semaines et indemnes de toute contamination radioactive. Les animaux ont été nourris d'organes de Criquet, *Locusta migratoria* R. et F., qui avaient reçu, une semaine auparavant, une injection de radiosulfate de sodium à raison de 50 μC par gramme d'animal. On sait que, chez les Vertébrés, l'incorporation du ^{35}S se fait dans les mucoprotides ([7]). La très forte incorporation de soufre radioactif dans le tissu conjonctif de Locusta ([8]) se fait vraisemblablement dans les mêmes composés. Il en résulte que les Nasses ont ingéré des protides marqués par voie biologique au radiosoufre. Les animaux ont été autopsiés à intervalles réguliers après le repas, fixés au formaldéhyde-calcium et inclus à la paraffine. Des coupes témoins ont été colorées par les méthodes histologiques générales; les coupes destinées à l'autoradiographie ont été préalablement oxydées par le permanganate de potassium en milieu acide afin de décolorer les mélanines dont la présence aurait pu masquer les grains d'argent et rendre difficile l'interprétation de certaines images. Les lames ont été ensuite colorées par le bleu alcian en vue d'une localisation des sulfomucopolysaccharides et recouvertes d'émulsion nucléaire Ilford G_5. Les temps de pose ont varié d'une à huit semaines.

Les résultats obtenus au cours du cycle digestif s'établissent ainsi : au cours des quarante premières minutes qui suivent le début du repas,

la localisation du soufre radioactif est exclusivement limitée au contenu de l'estomac. A partir de la 50e minute, des grains d'argent traduisant la présence de soufre s'accumulent dans la zone apicale des cellules intestinales, c'est-à-dire dans la portion du tube digestif comprise entre l'estomac et le complexe palléal. Dans l'estomac, une accumulation semblable n'existe qu'au niveau de cellules sanguines comprises entre les cellules épithéliales. A la fin de la 1re heure, une forte radioactivité est accumulée dans les macrophages situés autour de la paroi du tube digestif. La lumière des tubes glandulaires de l'hépatopancréas ne contient, à aucun moment, la moindre trace de produits radioactifs, mais on en rencontre dans la lumière des gros collecteurs, au voisinage immédiat de leur débouché dans l'estomac. C'est seulement 2 h après le repas que les premiers grains d'argent existent au niveau des cellules glandulaires de l'hépatopancréas. Jusqu'à la 5e heure, on assiste à une dispersion des macrophages chargés de soufre, qui, d'abord localisés autour de l'estomac et de l'intestin, peuvent être observés ensuite dans tout le tissu conjonctif péritubulaire de la glande digestive. La quantité de soufre incorporée par l'épithélium de la glande digestive augmente lentement pour atteindre un maximum aux environs de la 30e heure. Inversement, le nombre des particules correspondant aux macrophages diminue progressivement.

L'étude autoradiographique n'apporte, en somme, aucun argument en faveur de l'hypothèse suivant laquelle l'hépatopancréas serait le lieu de l'absorption digestive chez les Gastéropodes carnivores. Elle montre, au contraire, des traductions morphologiques indiscutables d'une absorption au niveau de l'épithélium intestinal. Le rôle des canaux collecteurs de la glande digestive qui dérivent embryologiquement de la paroi gastrique, est plus difficile à interpréter; l'hypothèse d'une absorption à leur niveau ne peut pas être totalement rejetée, mais la pénétration d'aliments dans leur lumière, qui est strictement limitée au voisinage immédiat de l'estomac, pourrait n'être qu'un phénomène *post mortem*, dû à l'arrêt des courants ciliaires. L'utilisation du soufre radioactif montre, en outre, l'importance quantitative du rôle des macrophages au cours du cycle digestif et l'intervention tardive de l'hépatopancréas qui se comporte donc bien comme un organe du métabolisme intermédiaire.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) M. MARTOJA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1664.
(2) G. CHR. HIRSCH, *Zool. Jhb., Allg. Zool. Physiol.*, 35, 1915, p. 357.
(3) C. M. YONGE, *Biol. Rev.*, 12, 1937, p. 87.
(4) V. FRETTER, *Quart. J. micr. Sc.*, 93, 1952, p. 133.
(5) G. OWEN, *Proc. Malacol. Soc. London*, 33, 1958, p. 103.
(6) G. THIELE, *Z. Zellforsch.*, 38, 1953, p. 87.
(7) J. BESCOL-LIVERSAC, *Annales d'Histochimie*, 3, 1958, p. 309.
(8) R. MARTOJA, résultats inédits, Communication personnelle.

(*Laboratoire d'Anatomie et Histologie comparées, Faculté des Sciences, Paris.*)

NEUROPHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Mise en évidence d'un récepteur sensible à l'électricité dans la peau des Mormyres.* Note (*) de MM. **Alfred Fessard** et **Thomas Szabo**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au moyen d'expériences de dressage, H. W. Lissmann et K. E. Machin (4) ont pu établir que certains Poissons électriques de la famille des Mormyridés doivent posséder des récepteurs extrêmement sensibles au courant électrique. Les décharges électriques presque constamment émises par ces Poissons exciteraient différemment ces récepteurs selon les conditions de conductivité du milieu aqueux environnant, et l'animal serait ainsi informé de certaines variations survenant dans ce milieu. Ces auteurs ont attribué hypothétiquement cette sensibilité à un type de récepteur cutané propre à ces Poissons, et nommé de ce fait mormyromaste [R. Cordier (1)].

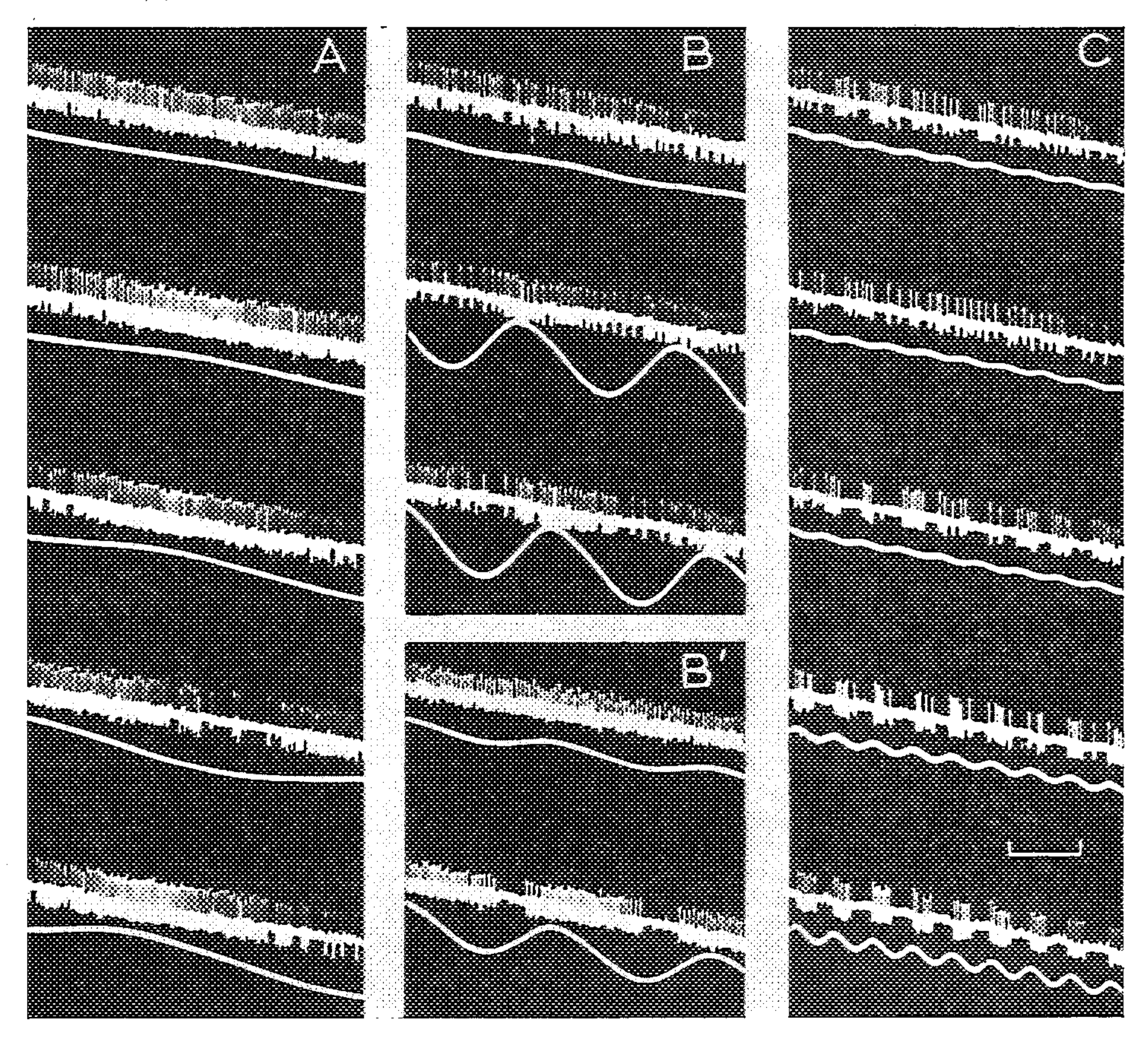
D'autres organes cutanés à fonction jusque-là inconnue, les *Knollenorgane* décrits par V. Franz (2) et P. Gérard (3) existent aussi chez ces Poissons et feraient partie comme les mormyromastes du système général de la ligne latérale. Quoi qu'il en soit, l'un de nous [Th. Szabo, (6)], en explorant avec une électrode fine la surface cutanée de diverses espèces de Mormyres africains, a recueilli en certains points du tégument sus-jacent aux *Knollenorgane* des potentiels d'action rythmiques de quelques millivolts, pouvant même dépasser 10 mV. Chez certaines espèces, la fréquence de ces impulsions est parfois d'une régularité surprenante, et ce qui frappe encore davantage, d'une valeur élevée inhabituelle, de 1000 à 2 200 impulsions/s par exemple, chez *Gnathonemus*, à la température de 24°C (*fig.*, A). Il ne nous a pas semblé que les mormyromastes eux-mêmes présentent une activité comparable, mais c'est un point qui sera à préciser lorsque nous disposerons d'un lot suffisant de poissons.

Des enregistrements pris simultanément à partir de deux points actifs de la peau d'un *Gnathonemus* nous ont montré qu'il s'agissait bien d'émissions locales, les rythmes pouvant être différents selon le point étudié. Le plus important était évidemment de déterminer la sensibilité de ces récepteurs à des variations de courant. Nous l'avons fait en appliquant une tension alternative entre deux électrodes placées dans l'aquarium, à distance du Poisson, celui-ci étant maintenu dans une position fixe. Dès que l'amplitude des variations atteint une certaine valeur, la fréquence des impulsions nerveuses se trouve modulée (*fig.*). En même temps, le Poisson manifeste lui-même sa sensibilité en réagissant au courant par un changement du rythme des décharges de son organe électrique.

En première approximation, et pour une fréquence du courant d'environ 200 c/s, la modulation commence à apparaître pour 0,3-0,5 mV/cm, comptés dans la direction de l'axe du Poisson. La sensibilité décroît beaucoup aux fréquences basses. Pour celles qui sont de l'ordre de la fréquence

d'émission (1000-2 000 c/s), les impulsions sont synchronisées, mais ne suivent pas toujours cycle par cycle.

La sensibilité électrique des récepteurs du *Gnathonemus*, bien que beaucoup moins grande que celle calculée indirectement par Machin et Lissmann (5) pour le *Gymnarchus niloticus*, est amplement suffisante pour



Les impulsions rythmées de ces enregistrements proviennent de récepteurs cutanés d'un Mormyre du genre *Gnathonemus*. La tension, appliquée entre deux électrodes placées dans l'aquarium, en tête et en queue du poisson, est croissante en amplitude (*de haut en bas*) et en fréquence (soit environ : pour A, 15 c/s; B, 45 c/s; C, 180 c/s). Le trait horizontal en C représente 10 ms. L'amplitude des impulsions est de l'ordre de 5 mV.

que cet appareil sensitif apporte directement au Poisson des informations utiles sur certains facteurs de son milieu, en particulier en ce qui concerne le voisinage d'autres Poissons électriques de son espèce ou d'espèces différentes.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) R. Cordier, *Ann. Soc. Roy. Zool. belg.*, 68, 1937, p. 77.
(2) V. Franz, *Zool. Jahrb. Abt. f. Anat.*, 42, 1920, p. 91.
(3) P. Gérard, *Bull. Inst. Roy. Colon. Belge*, 11, 1940, p. 212.
(4) H. W. Lissmann et K. E. Machin, *J. Exp. Biol.*, 35, 1958, p. 451.
(5) K. E. Machin et H. W. Lissmann, *J. Exp. Biol.*, 37, 1960, p. 801.
(6) Th. Szabo, *Nature* (sous presse).

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse et d'Électrophysiologie du C. N. R. S., Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sécrétion d'insuline par le pancréas de Rat* in vitro. Note (*) de M. **Pierre Mialhe** et Mlle **Viviane Meyer**, [1], présentée par M. Robert Courrier.

Le pancréas de Rat, incubé *in vitro*, libère une quantité d'insuline qui varie avec la concentration en glucose du milieu.

L'activité endocrine du pancréas peut être étudiée par plusieurs voies indirectes : détermination de la glycémie, test de tolérance au glucose, mesure de l'activité insulinique du plasma. Ces méthodes donnent une idée inexacte de la sécrétion insulinique, car de nombreux facteurs interfèrent avec l'action de l'insuline *in vivo*, ou avec l'effet de l'insuline plasmatique *in vitro*.

Une autre technique d'étude consisterait à estimer la capacité sécrétoire du pancréas *in vitro*; le pancréas serait alors, certes, placé dans des conditions artificielles de survie, mais les facteurs antagonistes ou inhibiteurs de l'insuline seraient ainsi éliminés. Une telle méthode compléterait les précédentes et serait d'une application plus facile que la technique de perfusion d'Anderson et Long [2].

Nous avons donc cherché à savoir si les cellules β du pancréas endocrine peuvent, comme la cortico-surrénale [3] ou l'ovaire [4], sécréter leur hormone *in vitro*. Il fallait mettre en évidence l'insuline dans le liquide d'incubation et s'assurer que la quantité d'insuline libérée par le pancréas varie sous l'influence du régulateur principal de l'insulino-sécrétion, la concentration en glucose du milieu.

Technique. — Le pancréas est prélevé chez un rat mâle de 200 à 300 g dont le canal pancréatique issu de la région splénique a été ligaturé 1 à 3 mois auparavant; les acini exocrines sont alors dégénérés et l'insuline libérée ne risque pas d'être détruite par des enzymes protéolytiques. Le pancréas « dégénéré » est coupé en fragments de 2 mg environ et subit successivement, dans un appareil de Warburg à 37°,5, une préincubation de 30 mn et une incubation de 2 h dans du milieu tampon de Gey et Gey en équilibre avec un mélange gazeux à 5 % de gaz carbonique et 95 % d'oxygène. 10 mg de pancréas sont placés dans un erlenmeyer contenant 6 ml de milieu glucosé; celui-ci a été additionné de plasma de rat normal (1 à 10 %) dans la majorité des cas. On mélange ensuite le liquide d'incubation (1 partie) avec du milieu glucosé frais (2 parties), de façon à amener à 2,5 mg/ml la concentration en glucose du mélange dont on estimera ensuite l'activité insulinique. Pour mesurer celle-ci, nous avons adopté la méthode du diaphragme isolé de Rat [5], après avoir essayé sans succès la technique de Minesita [6]; si l'on admet que le pancréas ne libère pas de substances qui interfèrent avec l'action de l'insuline sur

le diaphragme, on peut calculer approximativement la quantité d'insuline libérée par le pancréas. Il suffit de comparer la consommation en glucose de diaphragmes placés dans le mélange contenant le liquide d'incubation du pancréas étudié avec celle de diaphragmes incubés dans des milieux tampons de concentration en insuline connue (1, 4 et 16 mU/ml, par exemple).

Résultats. — Le tableau donne les résultats de deux groupes d'expériences. Dans le premier, nous avons comparé les quantités d'insuline libérées par des pancréas à canal ligaturé depuis un mois, au cours d'incubations dans des milieux à 0,75 et 7,5 mg de glucose par millilitre. La quantité d'insuline libérée passe en moyenne de 3 à 10 mU (milliunités) pour 10 mg de pancréas.

Dans le deuxième groupe d'expériences, des pancréas à canal ligaturé depuis 3 mois ont été incubés dans des milieux à 2,5 et 7,5 mg de glucose par centimètre cube; la quantité d'insuline produite passe de 10 à 29 mU pour 10 mg de pancréas. Dans les deux groupes d'expériences, l'addition de plasma au milieu d'incubation des pancréas ne semble pas avoir modifié les résultats.

Il semble donc qu'il ne s'agisse pas d'une simple libération de l'insuline contenue dans le pancréas, mais d'une sécrétion influencée par la concentration en glucose du milieu.

Bouman ([7]) a obtenu récemment une sécrétion d'insuline par le pancréas

	Consommation en glucose des diaphragmes due à l'insuline (mg glucose/g/h).		
Expérience	A.	B.	C.
	Premier groupe.		
41	$0,26 \pm 0,20$ (6)	-	$0,75 \pm 0,10$ (5)
42 (*)	$0,48 \pm 0,20$ (8)	-	$0,80 \pm 0,15$ (8)
43 (**)	$0,22 \pm 0,09$ (8)	-	$1,04 \pm 0,10$ (8)
45 (*)	$0,40 \pm 0,10$ (8)	-	$1,25 \pm 0,20$ (8)
46 (*)	$-0,17 \pm 0,10$ (6)	-	$0,89 \pm 0,09$ (6)
Moyenne	$0,27 \pm 0,07$ (*a*)	-	$0,97 \pm 0,07$ (*a*)
	Deuxième groupe.		
32	-	$1,14 \pm 0,23$ (10)	$1,09 \pm 0,18$ (9)
34 (*)	-	$0,97 \pm 0,18$ (6)	$1,64 \pm 0,21$ (7)
35 (*)	-	$0,80 \pm 0,15$ (9)	$2,06 \pm 0,13$ (10)
36	-	$1,57 \pm 0,12$ (7)	$2,37 \pm 0,25$ (7)
Moyenne	-	$1,11 \pm 0,10$ (*a*)	$1,77 \pm 0,12$ (*b*)

Les colonnes A, B, C correspondent respectivement aux concentrations suivantes en glucose du milieu d'incubation des pancréas : 0,75, 2,5 et 7,5 mg/ml[3].

(*) Milieu d'incubation des pancréas additionnés de plasma de rat normal 1 %.

(**) Milieu d'incubation des pancréas additionnés de plasma de rat normal 10 %.

([a]), ([b]), Différence significative ($p < 0,001$).

Pour chaque expérience, le nombre de valeurs obtenues est indiqué entre parenthèses.

de Rat *in vitro*, par une technique comprenant trois incubations successives; dans la deuxième, pancréas et diaphragme sont incubés ensemble. Dans ces conditions, la sécrétion d'insuline semble moins importante, eu égard à la masse de pancréas employée. R. Rodriguez-Candela ([8]) a également obtenu une sécrétion d'insuline par le pancréas de Canard *in vitro.*

Ces méthodes permettront peut-être d'étudier sous un angle nouveau les facteurs qui conditionnent la sécrétion pancréatique d'insuline, en précisant les résultats déjà obtenus par la mesure de l'activité insulinique du plasma et en distinguant les hormones qui agissent directement sur l'insulino-sécrétion de celles qui l'influencent indirectement.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) Avec la collaboration de M[lle] B. Pfaff.

([2]) E. ANDERSON et J. A. LONG, *Recent Prog. Horm. Res.*, 2, 1948, p. 209.

([3]) M. SAFFRAN et A. V. SCHALLY, *Endoc.*, 56, 1955, p. 523.

([4]) P. MAULEON, J. LEGAULT-DEMARE et M. SUAREZ-SOTO, *Acta endoc.*, 34, 1960, p. 163.

([5]) Le Docteur P. J. Randle et Mr Gardiner (University of Cambridge, Department of Biochemistry, ont bien voulu nous apprendre cette méthode.

([6]) T. MINESITA, *Proc. japan. Ac.*, 34, 1958, p. 3.

([7]) P. R. BOUMAN, *Acta endoc.*, 35, 1960, p. 560.

([8]) R. R. CANDELA, Communication personnelle.

(*Institut de Physiologie générale,*
Faculté des Sciences, Strasbourg.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Déclenchement de l'ovulation par le rapprochement sexuel chez les Mammifères dits « à ponte spontanée ». Expériences chez la Ratte mûre.* Note (*) de MM. **Claude Aron**, **Gitta Asch** et **Léopold Asch**, présentée par M. Robert Courrier.

En induisant l'acceptation du mâle chez la Ratte mûre, en dehors de la période normale de fécondation, on a constaté que le coït était susceptible de déclencher prématurément la ponte ovulaire.

De nombreuses attestations ont été apportées au cours de ces vingt dernières années en faveur d'un contrôle nerveux, à siège hypothalamique, de l'ovulation chez les animaux dits « à ponte spontanée », singulièrement chez la Ratte (1), (2), (3). On a même réussi à déclencher l'ovulation, chez cette espèce, soit par l'excitation électrique de certains centres hypothalamiques (4), soit par celle du noyau amygdalien (5).

Cependant la preuve n'a jamais été administrée qu'on pût provoquer expérimentalement la rupture folliculaire, chez la Ratte, par un stimulus semblable à celui réalisé physiologiquement par le coït chez la Lapine. Certes, on a observé des modifications du frottis vaginal après acceptation du mâle chez des rattes maintenues en œstrus permanent sous l'effet d'injections répétées de testostérone (6). Mais ces modifications ne prouvent pas, en l'absence de données histologiques ovariennes, que l'ovulation ait été réellement déclenchée par le coït.

Les expériences faisant l'objet de ce travail ont donc visé à rechercher si le rapprochement sexuel était susceptible de provoquer l'ovulation chez la Ratte.

Conduite des expériences. — Nos expériences ont porté sur 47 rattes vierges Wistar de notre élevage présentant des cycles absolument réguliers de 4 jours et pesant 190 g $\pm$ 2,8 (9). Ces animaux ont été répartis en deux lots.

1° Le premier comportait 29 rattes qui ont reçu le 1er jour du cycle, soit le lendemain de l'œstrus, entre 15 et 16 h. une injection sous-cutanée unique de 10 µg d'œstradiol, dans le dessein de favoriser une acceptation ultérieure du mâle.

Ces rattes ont donc été mises au mâle le second jour du cycle à 21 h, soit de 29 à 30 h après cette injection d'œstrogène. Le lendemain matin à 9 h, on a recherché les spermatozoïdes éventuellement présents dans le frottis vaginal afin d'établir si le rapprochement sexuel avait eu lieu ou non.

Les animaux ont été sacrifiés en fin d'après-midi du proœstrus, entre 18 h 30 mn et 19 h 30 mn, soit 51 à 52 h après le début de l'expérience.

2° Le second lot était composé de 18 animaux-témoins qui ont été soumis à l'action de l'œstradiol dans les mêmes conditions chronologiques

que les rattes du premier groupe, à l'exclusion de tout contact avec un mâle.

Les ovaires et les trompes utérines de chacun de ces animaux ont été débités en coupes sériées et soumis à un examen histologique.

Résultats expérimentaux. — Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Modalités expérimentales.		Nombres d'animaux.	Cas de lutéinisation.
Animaux-témoins soumis à la seule action de l'œstradiol		18	0
Animaux mis au mâle après administration de l'œstradiol	Spermatozoïdes dans le frottis	22	10
	Pas de spermatozoïdes	7	0

Il apparaît, tout d'abord, que dans les conditions où nous nous sommes placés la dose de 10 μg d'œstradiol s'est révélée sans action lutéinisante propre sur les ovaires des 18 animaux-témoins. Ces ovaires ont offert, en effet, l'image de croissance folliculaire caractéristique, chez des animaux non traités, du stade du cycle où ces rattes ont été sacrifiées.

On constate, en outre et surtout, que la lutéinisation ne s'est produite que dans le lot des rattes dont le frottis vaginal attestait, par la présence de spermatozoïdes, qu'elles avaient accepté le mâle. La différence observée, de ce point de vue, entre ce lot (10 cas de lutéinisation sur 22 rattes) et les deux autres groupes d'animaux (respectivement 0 cas sur 18 et 0 cas sur 7) se montre statistiquement très significative ($p < 0,01$) [10].

Ces phénomènes de lutéinisation se sont traduits, en huit cas, par la formation de corps jaunes postovulatoires coexistant ou non avec des corps jaunes à ovule inclus, et, en deux cas, par la seule apparition de cette dernière variété de corps jaunes. Ces deux types de formations lutéiniques présentaient un aspect semblable à celui des corps jaunes observés, chez des rattes non traitées, sacrifiées 20-24 h plus tard, soit l'après-midi de l'œstrus. De nombreux ovocytes ont été repérés dans les trompes des animaux ayant présenté des ruptures folliculaires.

Conclusions. — En induisant l'acceptation du mâle, chez des rattes adultes, en dehors de la période normale de fécondation, grâce à la mise en œuvre d'une dose d'œstradiol dépourvue en soi d'effets lutéinisants sur l'ovaire, dans les conditions chronologiques précises où nous l'avons administrée, nous avons constaté que le rapprochement sexuel était susceptible, chez un animal « à ponte spontanée », de mettre en jeu prématurément les mécanismes hormonaux impliqués dans la rupture des ovisacs ou dans la formation des corps jaunes à ovule inclus [11].

Tous se passe donc comme si ces mécanismes ne se distinguaient, chez les animaux « à ponte spontanée » ou « à ponte provoquée », que par une différence, en faveur des premiers, de la réactivité des centres hypothalamiques contrôlant la fonction gonadotrope préhypophysaire aux influences neuro-hormonales qui s'intègrent à leur niveau.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) J. W. Everett, C. H. Sawyer et J. E. Markee, *Endocrinol.*, 44, 1949, p. 218.

(2) J. W. Everett, *Comparative Endocrinology*, 1959, p. 174.

(3) G. W. Harris, *Acta endocrinol.*, suppl. 50, 1960, p. 15.

(4) B. V. Critchlow, *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 283.

(5) J. P. Bunn et J. W. Everett, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 96, 1957, p. 369.

(6) S. J. Segal et D. C. Johnson, *Arch. Anat. micr. Morphol. Exp.*, 48 *bis*, 1959, p. 261.

(7) M. Lamotte, *Initiation aux méthodes statistiques en Biologie*, Masson, Paris, 1957, p. 92.

(8) Cl. Aron et L. Asch, *Arch. Anat. micr. Morphol. exp.*, 49, 1960, p. 177.

(9) Erreur standard de la moyenne.

(10) Nous avons utilisé la méthode exposée par Lamotte pour la comparaison des pourcentages établis à partir de petits effectifs (7).

(11) Il s'agit là, selon toute vraisemblance, d'une décharge réflexe de gonadostimuline, car nous avons montré qu'une préparation gonadostimulante administrée le second jour du cycle, entre 21 et 23 h, entraînait l'apparition, au bout de 24 h, soit le soir du prœstrus, de corps jaunes postovulatoires et de corps jaunes à ovule inclus (8).

(*Institut d'Histologie, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action directe de fragments d'hypothalamus de Cobaye adulte sur la thyroïde de l'embryon de Poulet de 14 jours en culture organotypique.* Note (*) de M. **Alexandre Petrovic** et Mlle **Denyse Hay**, présentée par M. Robert Courrier.

En culture organotypique, un fragment d'hypothalamus ou de posthypophyse, fraîchement prélevé chez un cobaye adulte, a une action stimulante *directe* sur l'intensité fonctionnelle de la thyroïde.

Nous avons constaté que la thyroïde de l'embryon de Poulet de 14 jours d'incubation est apte à effectuer en culture organotypique la synthèse des tyrosines iodées, de triiodothyronine et de thyroxine (1), (2). Avant ce stade, les quantités d'hormones sont faibles, à partir de ce stade, leur production devient notable et s'accroît régulièrement avec l'âge de l'embryon. La stimulation *in vitro* de l'hormonogenèse thyroïdienne par la préhypophyse se traduit par une augmentation du pourcentage de thyroxine et une baisse du rapport MIT/DIT (13), allant de pair, après des délais égaux ou supérieurs à 16 h, avec une diminution significative de la radioactivité totale enregistrée au compteur de Geiger (1), (2). Nos observations rejoignent, en partie, celles faites chez le Rat (5), (6).

Sur cette base, nous avons cherché à évaluer, par comparaison, les effets de l'association en culture organotypique de fragments d'hypothalamus de cobaye adulte avec la thyroïde de l'embryon de Poulet de 14 jours d'incubation.

1. *Méthodes expérimentales.* — Nous avons utilisé pour la culture organotypique le milieu standard de Wolff et Haffen (7), (8) renfermant une dose traceuse de ^{131}I (1 μC/ml de milieu nutritif). Un fragment d'hypothalamus fraîchement prélevé est associé *in vitro* avec une moitié de thyroïde, l'autre moitié servant de témoin.

La radioactivité de chaque explant thyroïdien est mesurée au compteur de Geiger 16 h après le début de la culture. Les explants thyroïdiens d'une catégorie expérimentale sont ensuite groupés et soumis à l'étude radiochromatographique suivant le procédé de Roche et coll. (9) tel qu'il est utilisé par Geloso (10) : hydrolyse trypsique, suivie de chromatographie ascendante unidimensionnelle, en butanol ammoniacal et en butanol acétique.

L'analyse quantitative des deux radiochromatogrammes se fait au compteur de Geiger. Les résultats sont exprimés en pourcentage de l'activité totale d'un radiochromatogramme. La thyroxine est évaluée à partir du chromatogramme en butanol ammoniacal, les tyrosines iodées à partir du chromatogramme en butanol acétique.

2. *Résultats expérimentaux.* — Le tableau I résume les résultats de nos observations :

TABLEAU I.

Modalités expérimentales.	Résultats de la radiochromatographie de l'hydrolysat thyroïdien. Thyroxine (%).	MIT (%).	DIT (%).	$\frac{MIT}{DIT}$.	Radioactivité totale de l'explant thyroïdien déterminée au compteur de Geiger. Nombre de coups par 5 mn m.	σ.	n.	Rapport des variances F (*).
(T) Thyroïde seule (témoin)...	0,7	59,2	6,7	8,8	89 700	13 900	36	—
(A) Thyroïde et hypothalamus (région postérieure)......	1,9	36,4	7,7	4,7	51 810	14 335	8	F = 52,36 H. S.
(B) Thyroïde et hypothalamus (région moyenne)........	5,0	28,3	8,5	3,3	48 700	13 100	9	F = 69,0 H. S.
(C) Thyroïde et préhypophyse de Cobaye adulte (zone antérieure) (2)...........	7,1	36,5	12,5	2,9	51 300	24 600	35	F = 83,8 H. S.

(*) Les résultats des expériences A, B et C sont comparés à ceux de T.

L'association en culture organotypique d'un fragment d'hypothalamus, *fraîchement* prélevé chez un Cobaye adulte, avec la thyroïde de l'embryon de Poulet de 14 jours, a donc pour effet :

— une diminution hautement significative de la radioactivité totale telle qu'elle est enregistrée au compteur de Geiger 16 h après le début de la culture;

— une nette augmentation de la proportion de thyroxine et une baisse du rapport MIT/DIT dans l'hydrolysat thyroïdien.

Ces données sont à rapprocher des résultats de nos recherches sur l'association *in vitro* de la préhypophyse de Cobaye avec la thyroïde (*voir* la dernière rangée du tableau), dans les mêmes conditions expérimentales ([1]), ([2]). Dans les deux cas, ainsi que le montre l'analyse comparative des tests du fonctionnement thyroïdien, les variations du métabolisme iodé se font dans le même sens et peuvent être du même ordre de grandeur. Les effets du tissu hypothalamique sur le fonctionnement thyroïdien mis en évidence dans ces expériences correspondent donc à une action de nette stimulation. D'ailleurs, les vésicules thyroïdiennes situées au voisinage du fragment hypothalamique présentent un épithélium plus élevé et une colloïde moins abondante et moins dense; or c'est là une image histologique classique de stimulation thyroïdienne ([11]), ([12]).

Des recherches poursuivies actuellement visent à établir la nature exacte et le mécanisme de cette action stimulante *directe* du tissu hypothalamique sur le fonctionnement de la thyroïde en culture organotypique. Quant à sa spécificité, il ressort de nos dernières expériences que la post-

hypophyse fraîchement prélevée est susceptible d'exercer des effets de même nature. L'étude de l'influence des autres parties du système nerveux central et de divers organes, glandulaires ou non, est en cours.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) A. Petrovic et D. Hay, *Abstr.* 12th *Annual Meeting of the Tissue Culture Association*, June 6-8, 1961, Detroit, No. 52.

(2) A. Petrovic (sous presse).

(3) J. Roche, G. H. Deltour, R. Michel et E. Velex, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 270.

(4) A. Tixier-Vidal et I. Assenmacher, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2035.

(5) M. Pavlovic, R. Michel et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1673.

(6) M. Pavlovic, R. Michel et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1723.

(7) E. Wolff et K. Haffen, *Texas Reports on Biol. a. Med.*, 10, 1952, p. 463.

(8) A. Petrovic, *Sem. Hôp. Paris, Pathol. Biol.*, 9, 1961, p. 662.

(9) J. Roche, M. Jutitz, S. Lissitzky et R. Michel, *Biochem. biophys. Acta*, 7, 1951, p. 257.

(10) J. P. Geloso, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2140.

(11) M. Aron, *C. R. Ass. Anat.*, n° 35, 1934, p. 7.

(12) M. Aron, *C. R. Soc. Biol.*, 132, 1939, p. 544.

(13) Ce rapport apparaît plus élevé *in vitro* qu'*in vivo*, ce qui, en se référant aux travaux de Roche et coll. (3) et de Tixier-Vidal et Assenmacher (4), révèle un ralentissement des synthèses thyroïdiennes dans les conditions de nos expériences en culture organotypique. MIT, mono-iodo-tyrosine; DIT, di-iodo-tyrosine.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences et Institut de Physiologie de la Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence d'un thermopériodisme journalier sur le développement des œufs non asséchés de* Chirocephalus stagnalis *Shaw (Crustacé Phyllopode).* Note (*) de M. **Michel Nourisson**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons relaté les observations qui nous ont permis de mettre en évidence le fait que, dans les mares temporaires, chaque génération de Chirocéphales est séparée de la suivante par une période d'assèchement ([2]), même lorsque la durée d'immersion est théoriquement suffisante pour permettre l'apparition d'une nouvelle série d'éclosions. Or, il a été dûment établi par plusieurs auteurs et par nous-même ([3]), ([4]), ([5]) que les œufs des Phyllopodes peuvent se développer sans assèchement préalable. Pour concilier ces deux points de vue, *a priori* fort contradictoires, nous avons supposé ([1]) que les variations quotidiennes de la température de l'eau des mares étaient telles que les œufs se trouvaient hors des limites de températures favorables à leur développement, pendant un laps de temps suffisant pour suspendre momentanément l'embryogenèse. En effet, nos recherches antérieures ([5]) nous ont révélé que les œufs non asséchés de *Chirocephalus stagnalis* ne sont susceptibles de se développer que dans un certain intervalle de température.

L'objet de cette Note est précisément de vérifier l'hypothèse, formulée précédemment, concernant le déterminisme de la diapause naturelle des œufs du Chirocéphale. Pour procéder à cette vérification, nous avons soumis journellement des œufs non asséchés à des températures qui, normalement, bloquent le processus d'embryogenèse ([5]).

Déroulement de l'expérience. — Des femelles ovigères ([6]) sont ramenées vivantes d'une station de Meurthe-et-Moselle et élevées au laboratoire. Les œufs sont recueillis le plus tôt possible après la ponte puis distribués et immergés dans une série de 18 tubes. Les neuf premiers tubes, contenant une centaine d'œufs chacun, sont placés dans une chambre froide à 4°C respectivement pendant 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 et 24 h par jour, les neuf autres tubes, de 70 œufs seulement, sont, de la même manière, mis à l'étuve à 25°C. En dehors de ces séjours au froid ou au chaud, la température de l'eau des tubes est maintenue constante à 17°C. Les tubes sont examinés régulièrement et les nauplii prélevés au fur et à mesure de leur éclosion. Les résultats de cette expérience sont rassemblés sur les graphiques ci-après.

Interprétation des résultats. — 1. *Action du froid* (*fig.* 1). — Nous constatons que les œufs qui ont été refroidis pendant 3, 6, 9, ..., 18 h par jour puis replacés, le reste du temps, à une température convenable, se développent normalement. Les pourcentages d'éclosions obtenus dans ces conditions sont remarquablement élevés. En revanche, si la durée de la

période froide vient à augmenter, le taux d'éclosions s'abaisse et s'annule rapidement.

Les basses températures ne semblent donc pas avoir d'influence néfaste sur le développement des œufs, mais elles en ralentissent néanmoins considérablement la vitesse. En effet, les éclosions se produisent d'autant plus

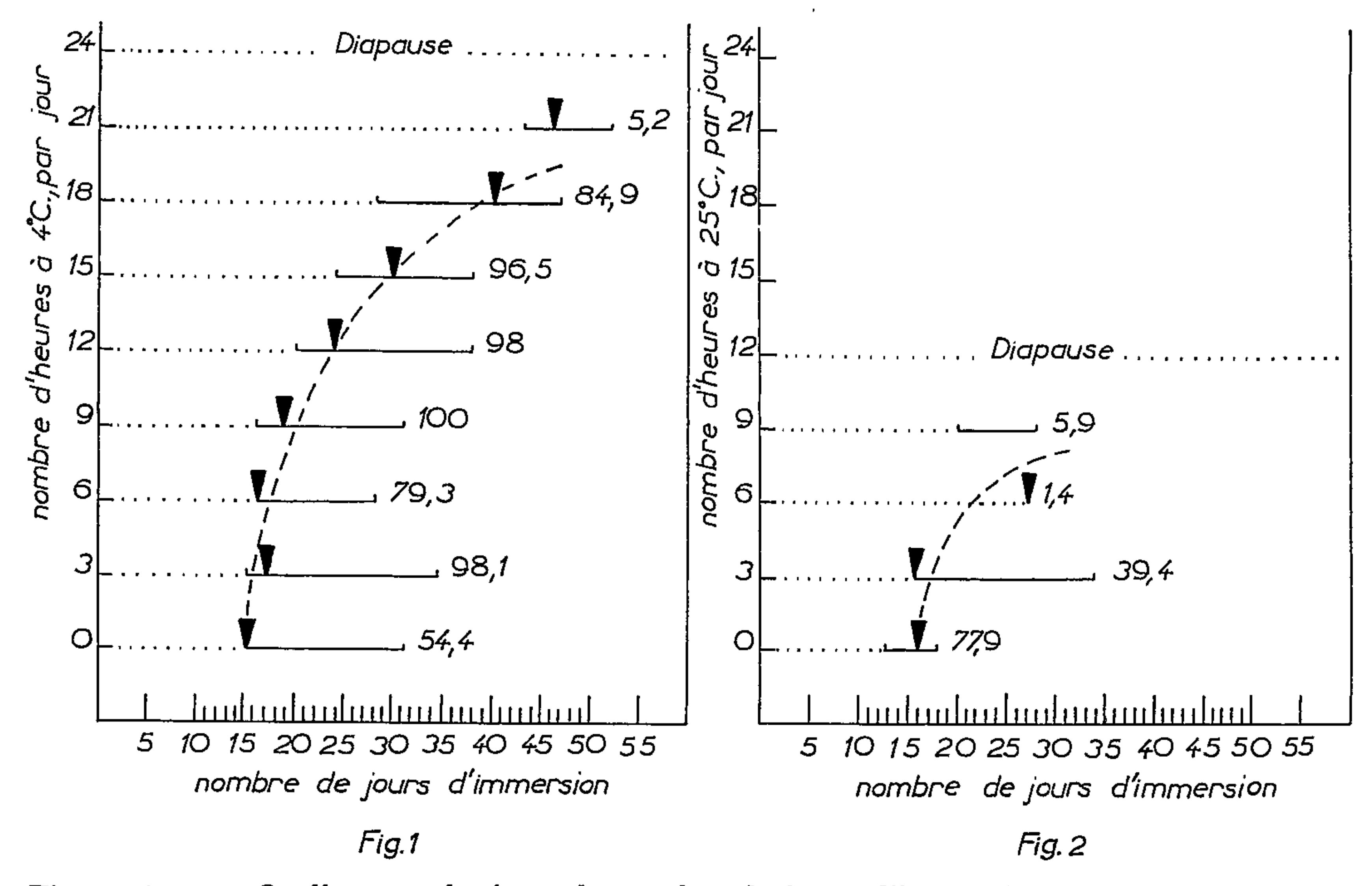


Fig. 1 et 2. — On lira, en abscisses, le nombre de jours d'immersion et, en ordonnées, le nombre d'heures durant lesquelles les œufs demeurent, chaque jour, soit à 4°C (*fig.* 1), soit à 25°C (*fig.* 2).

Chaque trait plein représente la durée de la période d'éclosion pour un lot d'œufs déterminé; il est suivi d'un nombre exprimant le pourcentage d'éclosions obtenu dans les conditions indiquées en ordonnées.

Les triangles noirs situent, pour chaque lot d'œufs et par rapport au premier jour d'immersion, les nombres d'éclosions maximales.

tardivement que la période froide est plus longue. C'est d'ailleurs ce qu'exprime le tableau suivant :

Nombre d'heures par jour à 4°C.	Apparition du premier nauplius.	Maximum d'éclosions.	
0	15e jour après ponte	15e jour après ponte :	22,4 %
3	15e » » »	17e » » »	33,9
6	16e » » »	16e » » »	47,9
9	16e » » »	19e » » »	26,2
12	19e » » »	23e » » »	34,9
15	24e » » »	29e » » »	31,3
18	28e » » »	41e » » »	19,3
21	45e » » »	47e » » »	3 éclos.

On remarquera qu'il n'y a pas de proportionnalité entre le temps qui sépare la ponte de l'éclosion et la durée du séjour au froid.

2. *Action de la chaleur* (*fig.* 2). — Si le pourcentage d'éclosions des œufs témoins est élevé (77,9 %), celui des œufs qui ont séjourné 3 h par jour à 25°C l'est beaucoup moins (39,4 %). En outre, lorsque la durée de la période chaude se prolonge au-delà de ce temps, les œufs ne tardent pas à entrer en diapause. C'est ainsi que le lot d'œufs placé à 25°C pendant 9 h n'a donné naissance qu'à quatre nauplii et que les œufs demeurés 12, 15, 18, 21 et 24 h au chaud n'ont pas éclos. Les hautes températures sont donc nettement défavorables au déroulement normal de l'embryogenèse.

En conclusion, il est prouvé que le développement des œufs non asséchés de *Chirocephalus stagnalis* est suspendu ou considérablement ralenti lorsque les œufs séjournent, pendant un temps suffisant, hors des limites de température favorables à leur éclosion. Cela peut, à notre avis, expliquer la diapause naturelle des œufs du Chirocéphale. En effet, la température de l'eau des mares n'est jamais constante et les fluctuations journalières se situent le plus souvent, pour ne pas dire toujours, en dehors de l'intervalle de température optimale (7), (1). Dans ces conditions, et à la lumière des résultats énoncés précédemment, on conçoit aisément que, dans la nature, le développement des œufs ne puisse s'effectuer avant l'assèchement complet des mares, lesquelles sont, en général, de courte durée.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3052.

(2) Observation qui vient d'être récemment confirmée par R. E. HALL, *Hydrobiologia*, 17, n° 3, 1961, p. 205-217.

(3) MATHIAS, *Actualités scientifiques et industrielles*, Paris, 1937.

(4) CHAIGNEAU, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, n°s 5-6, 1959, p. 398-407.

(5) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3122.

(6) Dans un Mémoire sur le développement post-embryonnaire de *Chirocephalus stagnalis*, nous avons signalé que le passage des ovocytes dans la poche à œufs ne se produit qu'après l'accouplement (*La Terre et la Vie*, 106, n° 1, 1959, p. 174-182).

(7) M. NOURISSON et P. AGUESSE, *Année Biologique* (sous presse).

(*Institut de Biologie de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur quelques propriétés biochimiques de l'acide rhodizonique. Cystéamine, mercaptoéthanol et mercaptoacides.* Note (*) de M. **Jean-Louis Seris**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide rhodizonique présente vis-à-vis des différents thiols étudiés des propriétés oxydantes comparables à celles décrites pour la cystéine. Seul l'acide mercapto-propionique ne réagit pas avec le rhodizonate. La cystéamine donne lieu également à une réaction d'addition.

Poursuivant l'étude du comportement des composés à fonction thiol vis-à-vis de l'acide rhodizonique, j'ai retenu les corps ci-après, dont la structure est apparentée à celle de la cystéine [1], [2] :

Cystéamine	Cystéine	Acide β-mercapto-propionique	Acide thioglycolique	Acide thiomalique
NH_2, H > CH — CH_2 — HS	NH_2, COOH > CH — CH_2 — HS	H, COOH > CH — CH_2 — HS	H, COOH > CH_2 — HS	H, COOH > CH_2 — CH < HS, COOH

La réactivité de ces différents composés sulfhydrylés vis-à-vis du rhodizonate (RDZ) a été mesurée en dosant le nombre de groupes thiol n'ayant pas réagi après 30 mn au bain-marie à agitation de Dubnoff, à 25°. Les dosages sont effectués par ampérométrie au nitrate d'argent, en milieu ammoniacal, à l'électrode de platine tournante [3].

Effet du pH. — J'ai utilisé le tampon de Mac Ilvaine (phosphate-acide citrique); les concentrations initiales sont respectivement : 5 mM/l en acide rhodizonique, 30 mM/l pour chacun des thiols étudiés, exception faite de la cystéamine : 30 mM/l. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure 1.

Ces courbes appellent les remarques suivantes :

— l'acide β-mercaptopropionique ne présente aucune tendance à l'oxydation entre pH 1 et 9, en présence de rhodizonate. Ceci est surprenant compte tenu de la forte réactivité de la cystéine [1], les deux corps ne différant que par la présence ou l'absence du groupement α-aminé. Ce résultat confirme l'importance de l'interaction entre le groupement $—NH_2$ et la fonction thiol située en α;

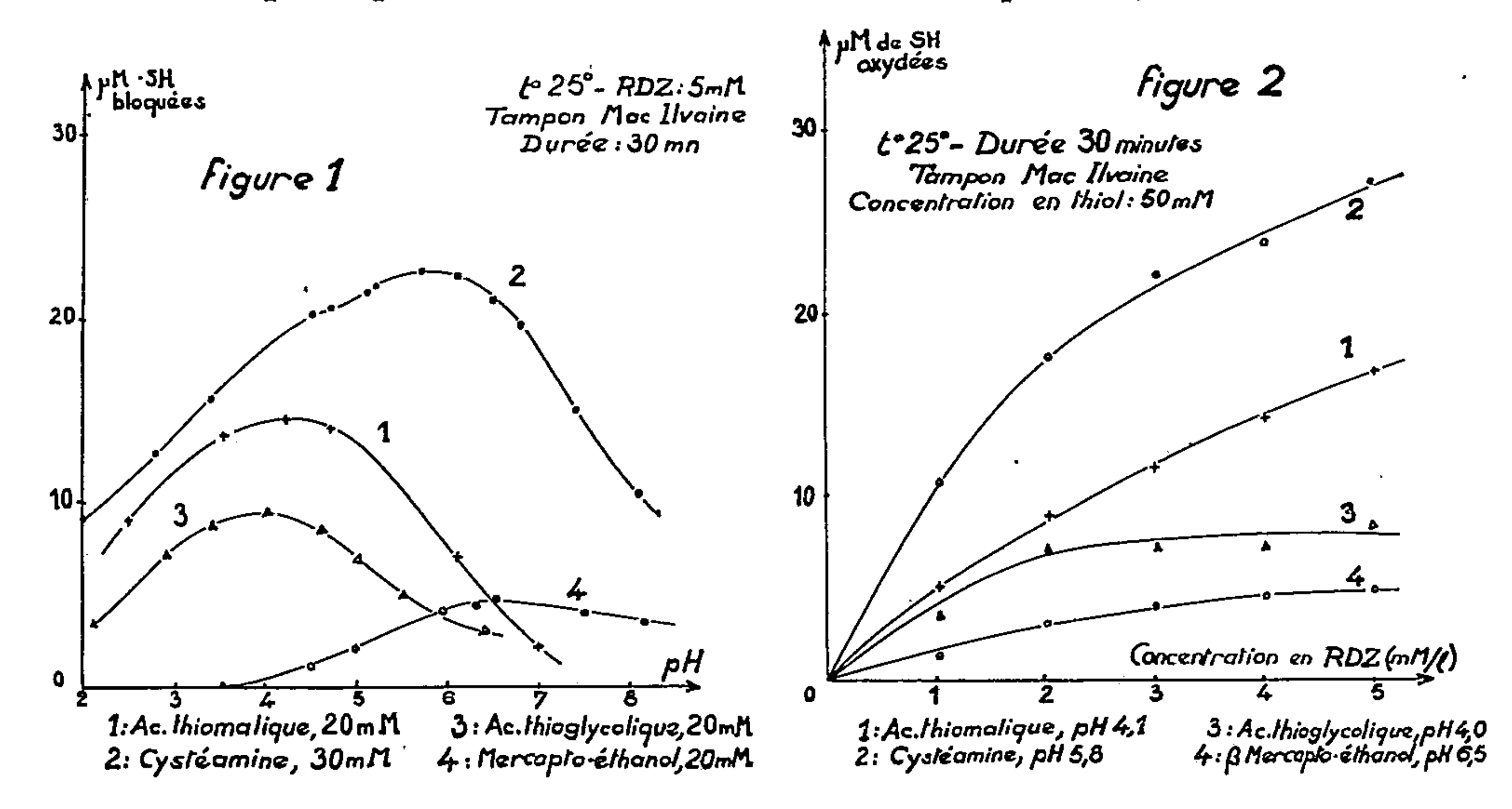
— l'acide thiomalique (courbe 1) qui diffère du précédent par la présence d'un groupe —COOH en α de la fonction thiol, réagit normalement avec l'acide rhodizonique (RDZ) suivant la réaction d'oxydo-réduction donnant naissance à la tétrahydroxyquinone (THQ) :

$$\mathrm{RDZ} + 2\,\mathrm{RSH} \rightarrow \mathrm{THQ} + \mathrm{RS{-}SR},$$

$$\mathrm{THQ} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{RDZ} + \mathrm{H_2O}$$

dans un deuxième temps la tétrahydroxyquinone se réoxyde à l'air en régénérant l'acide rhodizonique ([1]). L'optimum pour l'acide thiomalique est situé à pH 4,2;

— l'acide thioglycolique (courbe 3) a un comportement identique à celui de l'acide thiomalique, l'optimum de pH est voisin de 4,0. Dans les deux cas, il semble que la présence d'un groupe carboxyle en α de la fonction thiol restitue à cette dernière sa réactivité. Ces résultats expérimentaux confirment les travaux de De Deken et coll. ([4]) sur la structure intramoléculaire de la cystéine et des composés voisins. D'après ces auteurs, la présence d'un groupe carboxyle en α du groupe —SH est capable d'induire une liaison hydrogène rendant plus labile l'atome d'hydrogène porté par le soufre. Par contre, dans le cas de l'acide β-mercaptopropionique, le groupe carboxyle est trop éloigné de la fonction thiol et ne peut plus influencer la mobilité du proton;



— la cystéamine (courbe 2) donne une courbe en fonction du pH qui rappelle celles obtenues pour la cystéine, l'homocystéine et le glutathion ([2]). Elle est caractéristique de l'existence d'une réaction d'addition due à la fonction amine. L'optimum de la réaction d'oxydo-réduction est situé à pH 5,9; la réaction d'addition, qui provoque encore l'apparition d'une coloration noirâtre de la solution, est responsable du léger décrochement horizontal que subit la courbe au voisinage de pH 4,5. La proximité des deux optimums empêche une meilleure différenciation. Enfin, le mercapto-éthanol (courbe 4) ne commence à s'oxyder que pour les valeurs de pH supérieures à 4; son oxydation présente un léger optimum vers pH 6,5.

Effet de la concentration en rhodizonate. — Au pH optimal d'oxydation des divers composés thiol et pour une concentration initiale de 50 mM/l, j'ai étudié le nombre de micromoles de RSH oxydées, en fonction de la concentration en acide rhodizonique. Les résultats obtenus figurant dans le tableau I sont représentés par les courbes de la figure 2.

TABLEAU I.

Concentration en Rhodizonate (mM/l).	Nombre de micromoles de thiol oxydées (*).			
	Acide thiomalique.	Cystéamine.	Acide thioglycolique.	Mercaptoéthanol.
1	5,0	11,0	3,5	1,2
2	8,8	17,5	7,0	3,0
3	11,4	22,0	7,0	3,8
4	14,0	23,5	6,8	4,3
5	16,6	27,0	8,2	4,6

(*) Nombre de micromoles de thiol oxydées par millilitre de solution après 30 mn de réaction à 25°; concentration initiale : 50 μmoles/ml.

Ces résultats permettent d'établir l'ordre de réactivité comme suit : cystéamine, acide thiomalique, acide thioglycolique et enfin mercapto-éthanol. Par rapport aux composés déjà étudiés ([2]), la cystéamine se situe immédiatement avant la cystéine et après le glutathion et l'homo-cystéine; les trois autres composés étudiés ont une réactivité inférieure à celle de la cystéine.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) J. L. SERIS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 158.
([2]) J. L. SERIS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3672.
([3]) I. M. KOLTHOFF et W. STRICKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1952.
([4]) R. H. DE DEKEN, J. BROEKHUYSEN, J. BÉCHET et A. MORTIER, *Biochim. Biophys. Acta*, 19, 1956, p. 45.

(*Laboratoire de Physiologie végétale*, 3e *Cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Caractérisation des ribonucléases après électrophorèse en gélose.* Note de M. **José Uriel** et M[lle] **Janine Courcon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description d'une technique très simple qui permet de mettre en évidence dans une plaque de gélose, après séparation électrophorétique, l'activité ribonucléasique; cette technique est très sensible.

Nous décrivons ici un procédé permettant la caractérisation directe de l'activité ribonucléasique dans des préparations soumises à l'électrophorèse en gélose. Le principe de la technique est le suivant : immédiatement après la séparation électrophorétique de l'enzyme ou d'une préparation susceptible de la contenir, la plaque de gélose est plongée dans une solution d'acide ribonucléique (ARN) où elle est laissée en incubation pendant

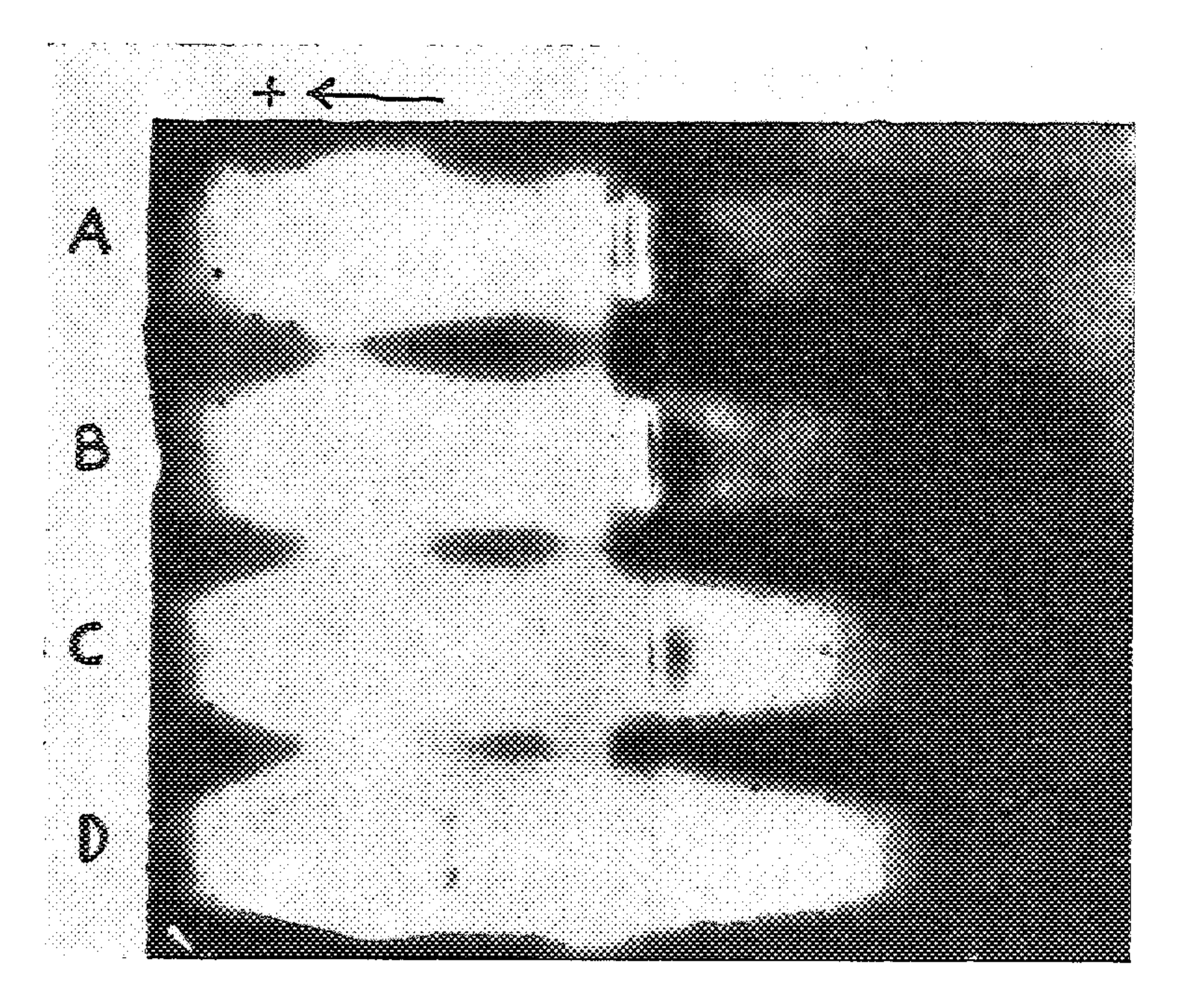


Fig. 1. — Caractérisation de l'activité ribonucléasique d'une préparation de RNase 2×cristal., N. B. Co. Ohio, U. S. A.), A, B, C et D respectivement : 0,05, 0,25, 1,25 et 5 μg de RNase par prise d'essai.

un temps défini. La plaque est ensuite retirée de la solution puis, successivement fixée, desséchée et finalement colorée par la pyronine. L'acide ribonucléique ayant imbibé le gel, le fond de gélose apparaîtra uniformément coloré sauf aux endroits de la plaque possédant une activité ribonucléasique. A ces endroits, l'ARN ayant été dépolymérisé par la ribonucléase (RNase), la coloration fait défaut (*fig.*).

Une technique histochimique de caractérisation des RNases basée sur un principe analogue au nôtre, a été récemment décrite par Daoust [1].

Réactifs. — 1. Solution d'acide ribonucléique à 0,5 % dans un tampon acétate-acide acétique à pH 5,5 (acétate de sodium 0,2 M et acide acétique, 0,03 M, mélangés à parties égales).

2. Solution à 25 % d'alcool éthylique, contenant 5 % d'acide acétique.

3. Solution à 0,2 % de pyronine Y dans un tampon acétate-acide acétique de pH 4,7 (acétate de sodium, 0,4 M et acide acétique, 0,4 M, mélangés à parties égales).

Mode opératoire. — *a. Électrophorèse en gélose* [2] *:* Soumettre les plaques de gélose à 1 % dans du tampon véronal sodique de pH 8,2 et de force ionique de 0,025) pendant 50 à 60 mn à une différence de potentiel de 8-10 V/cm.

b. Incubation : Plonger les plaques pendant 30 mn à 40°C dans le réactif 1.

c. Post-incubation : Retirer les plaques du réactif 1 et les laisser pendant encore 60 mn à la même température (protéger les plaques de la dessiccation en les mettant dans une boîte ou réservoir clos et humidifié).

d. Fixer les plaques pendant 2 h dans le réactif 2.

e. Sécher les plaques sous papier filtre.

f. Colorer par la pyronine (réactif 3) d'après la technique décrite par Uriel et Avrameas [3].

La réaction est très sensible. Moins de 0,05 μg de RNase dans la prise d'essai peuvent déjà être détectés (*fig.* 1). Les meilleurs résultats ont été obtenus en travaillant avec des concentrations de l'ordre de 0,1 mg/ml. d'une préparation commerciale deux fois cristallisée (N. B. Co., Ohio). En général, avec des préparations d'activité ribonucléasique inconnue, il convient de faire un premier essai en utilisant des concentrations variables, de façon à pouvoir fixer l'intervalle de concentrations le plus approprié. Il faut remarquer qu'une trop forte activité ribonucléasique risque de dépolymériser trop vite et en trop grande proportion l'acide ribonucléique qui sert de substrat et de gêner ainsi la netteté de la réaction.

(1) R. Daoust, *Exp. Cell. Res.*, suppl. 7, 1959, p. 40.

(2) P. Grabar et C. A. Williams Jr., *Biochem. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.

(3) J. Uriel et S. Avrameas, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1524.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie microbienne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle des divers cycles du catabolisme du glucose dans la production de l'adénosine triphosphate du cristallin. Étude* in vitro. Note (*) de MM. **Jean Klethi** et **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

In vitro, la glycolyse anaérobie fournit la quasi-totalité de l'adénosine triphosphate (ATP) du cristallin; les cycles de Krebs et des pentoses ne paraissent pas y participer. La fructose-1.6-phosphate est un substrat préférentiel.

Au cours de recherches antérieures, nous avons constaté que le taux de phosphorylations de l'adénosine diphosphate (ADP) en ATP diminue dans le cristallin quand on passe de la zone antérieure constituée par l'épithélium et les fibres jeunes vers les fibres âgées de la zone corticale ou centrale ([1]). Dans le présent travail, nous cherchons à préciser la part des divers cycles de dégradation du glucose dans la production d'ATP au niveau du cristallin.

Nos essais ont porté sur des homogénats de cortex de cristallin de veau dans une solution de KCl 0,12 M + $NaHCO_3$ 0,02 M à raison de 1 g de substance fraîche pour 2 ml de solution. 3 ml d'homogénat additionnés de 10 μM d'ADP ont été incubés en présence des divers substrats : glucose, 0,01 mM; galactose, 0,01 mM; glucose-6-phosphate, 0,01 mM; acide 6-phosphogluconique, 0,01 mM; fructose-1.6-phosphate, 0,01 mM; acide 3-phosphoglycérique, 0,01 mM; pyruvate, 0,01 mM et α-cétoglutarate, 0,01 mM. Les incubations effectuées à 37° d'une durée de 15 mn étaient arrêtées par addition d'acide perchlorique 0,24 N, concentration finale. Après élimination de l'acide perchlorique par la potasse, on a procédé à une chromatographie des nucléotides sur colonne de Dowex 1×8, 200-400 mesh, forme formique selon une technique indiquée ailleurs ([2]). Les résultats de nos essais sont résumés dans le tableau I.

Tableau I.

Quantité d'ATP produite par 3 ml *d'homogénat de cristallin.*
(Conditions indiquées dans le texte.)

Substrats.	ATP (μM).
Homogénat seul	0,2
Glucose	2,6
Galactose	0,2
Glucose-6-phosphate	5,3
Ribose-5-phosphate	1,6
Fructose-1.6-phosphate	9,9
3-phosphoglycérate	3,4
α-cétoglutarate	0,2

Il en ressort que les substrats de la glycolyse présents dans l'homogénat suffisent à eux seuls pour produire une faible quantité d'ATP qui

demeure sensiblement la même après addition de galactose. Le glucose ajouté entraîne un accroissement important de la formation d'ATP mais des meilleurs rendements sont obtenus par le glucose-6-phosphate et surtout par le fructose-1.6-phosphate. Nous avons également constaté qu'en l'absence ou en présence d'oxygène, la production d'ATP est identique, ce qui indique que le cycle de Krebs ne peut contribuer que dans une très faible mesure à la formation de l'ATP dans le cristallin. Ceci n'exclut pas le fonctionnement du cycle de Krebs *in vivo*. L'un de nous a noté, en effet, une respiration significative des mitochondries du cristallin qui existent cependant en nombre extrêmement faible, surtout au niveau du cortex ([3]). L'addition au milieu d'incubation de monoiodoacétate bloque quasi totalement la phosphorylation de l'ADP. On trouve dans ces conditions une nette diminution de l'ADP avec formation d'une faible quantité d'ATP parallèlement à l'accroissement de l'AMP, dus à une activité myokinasique que nous avons mise en évidence. La production d'ATP en présence de glucose-6-phosphate reste inchangée après l'addition au milieu d'incubation de TPN, transformé quantitativement en TPNH et ceci même en présence d'un excès de DPN dont aucune fraction ne se trouve réduite. Ces faits montrent que le rôle éventuel d'une transdéshydrogénation du type TPNH + DPN → DPNH + TPN dans la genèse d'ATP du cristallin est peu probable.

L'ensemble des résultats indique que le cycle de Krebs ou celui des pentoses ne paraît pouvoir fournir que des quantités négligeables d'ATP en face de celles issues de la glycolyse anaérobie. Le fructose-1.6-phosphate s'avère être un substrat préférentiel, peut-être à cause du caractère limitant des enzymes conduisant à l'hexose diphosphate.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) J. Klethi et P. Mandel, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1960, p. 1328.

([2]) J. Klethi et P. Mandel, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 642.

([3]) N. Virmaux, A. Porte, A. Brini et P. Mandel, *Exp. Cell Research* (sous presse).

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg*).

MICROBIOLOGIE. — *Influence de l'alimentation carbonée sur le taux de sporulation de mutants de sporulation de* Bacillus megaterium. Note (*) de M. **Jean-Paul Aubert** et Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous rapportons l'influence de la nature de l'alimentation carbonée et de la concentration en glucose sur le taux de sporulation des mutants oligosporogènes et asporogènes de *Bacillus megaterium*. La signification des résultats est discutée.

On peut d'après Schaeffer et Ionesco [1] distinguer chez les bactéries sporogènes, deux types de mutants qui ne sporulent pas normalement : les mutants oligosporogènes (Osp) et les mutants asporogènes (Sp^-). Les mutants Osp sont capables de sporuler mais leur taux de sporulation est faible (1.10^{-1} à 1.10^{-6}) et les clones formés à partir des spores se comportent comme la souche mère; les mutants Sp^- sont incapables de sporuler, sauf évidemment après mutation réverse.

Matériel et techniques. — Les mutants proviennent de la souche sauvage sporogène MA. Les deux souches Osp sont des mutants spontanés sélectionnés par repiquages, l'une Osp 106 possède les mêmes constituants glucidiques et lipidiques que la souche MA, l'autre Osp Bgl ne synthétise pas de lipide β-hydroxybutyrique [2]. Une des souches Sp^-, Sp^- 102, est également un mutant spontané sélectionné par repiquages, l'autre Sp^- 302 provient d'une irradiation γ de spores de MA.

Les mutants Osp 106, Osp Bgl et Sp^- 102 ne présentent au microscope ordinaire aucune modification morphologique appréciable après la fin de la croissance; en revanche le mutant Sp^- 302 est une souche abortive, c'est-à-dire que l'inclusion des spores se fait normalement mais celles-ci n'acquièrent jamais aucune thermorésistance et sont libérées dans le milieu sous forme de corpuscules non réfringents dont la viabilité est rapidement perdue. Toutes les techniques bactériologiques et une étude biochimique des mutants Osp 106, Sp^- 102 et Sp^- 302 ont été rapportées ailleurs [2].

Résultats. — *a. Sporulation par épuisement du glucose.* — Des cellules en croissance exponentielle en milieu complexe sont ensemencées dans le milieu minéral contenant 1 g/l de glucose à raison de 2.10^7 cellules/ml (au maximum de croissance environ $2,5.10^8$). Le taux de croissance est le même pour toutes les souches 0,7 division/heure; les spores thermorésistantes sont comptées 24 h après l'épuisement du glucose, les différents taux de sporulation sont rapportés sur le tableau.

b. Sporulation par épuisement de différents substrats carbonés. — Les différents substrats carbonés sont ajoutés au milieu minéral à la concentration de 1 g/l. Cultivée en présence de tous ces substrats, la souche sauvage MA sporule normalement.

Osp 106 : Le taux de sporulation varie entre 1.10^{-3} et 1.10^{-5} avec les substrats suivants : glucose, fructose, maltose, saccharose, arabinose, glycérol, mélibiose, acide glumatique et *m*-inositol; il s'élève à 3.10^{-2} avec le galactose et 15.10^{-2} avec le lactose. Ainsi le remplacement du glucose par un produit de la première liste n'agit pratiquement pas sur le taux de sporulation, en revanche la culture en présence de galactose l'augmente de 500 à 1000 fois et celle en présence de lactose de 5 000 à 15 000 fois. Les spores formées dans ces conditions conservent les propriétés de sporulation de la souche.

TABLEAU.

Taux de sporulation sur glucose des différentee souches.

Souches.	Taux de sporulation de la souche.	Taux de sporulation d'une population provenant d'une spore.
MA	90.10^{-2}	90.10^{-2}
Osp 106	1.10^{-4}	1.10^{-4}
Osp Bgl	3.10^{-3}	3.10^{-3}
Sp-102	1.10^{-7}	20.10^{-2}
Sp-302	$< 1.10^{-8}$	–

Osp Bgl : Cette souche présente le même effet galactose et lactose que la souche Osp 106, le remplacement du glucose par le galactose et le lactose fait passer le taux de sporulation de 3.10^{-3} à 30.10^{-2}.

Sp⁻ *102 et Sp*⁻ *302* : Les deux souches Sp⁻ ne présentent aucun effet de ce type quel que soit le substrat carboné utilisé.

c. Culture en continu en présence de glucose. — L'expérience est réalisée avec Osp 106 et Sp⁻ 102 dans les mêmes conditions que pour la souche sauvage [3]. On peut régler le débit de sorte que la croissance se poursuit pendant 48 h à $\mu = 0,2$. En aucun cas on n'observe de sporulation pendant la croissance, ni d'augmentation du taux de sporulation 24 h après la fin de la croissance.

DISCUSSION. — La classification des mutants d'après le taux de sporulation ne correspond à aucune différence biochimique apparente entre Osp 106 et Sp⁻ 102 et met en évidence une différence très nette entre Sp⁻ 102 et Sp⁻ 302 [2]. Cependant la réponse aux conditions de sporulation, si l'on compare les cultures en présence de glucose à celles en présence de lactose, est tout à fait significative, alors qu'on rétablit un taux de sporulation presque normal chez les deux Osp, on n'agit absolument pas sur celui des deux Sp⁻.

Dans la discussion de ses résultats, Schaeffer [4] pense que les souches Sp⁻ auraient subi une mutation dans des gènes de structure responsables du processus de sporulation et que les souches Osp seraient soit des Sp⁻ imparfaitement bloqués, soit plus vraisemblablement mutants dans des gènes de régulation responsables du déclenchement de la sporulation.

En ce qui concerne les mutants Sp^- de *Bacillus megaterium*, il ne fait pas de doute, d'après l'analyse biochimique et les modifications morphologiques, que le mutant Sp^- 302 qui s'engage fortement dans la voie de la sporulation, est muté dans un gène de structure et il ne présente pas l'effet lactose. En revanche, le mutant Sp^- 102 qui morphologiquement et biochimiquement ne se différencie pas du Osp 106 cultivé sur glucose, ne répond pas non plus à l'effet lactose. Si on admet les hypothèses de Schaeffer, il faut penser que ce mutant, bien que sachant déclencher le phénomène de sporulation, est immédiatement bloqué dans le processus, de sorte qu'il est très difficile de déceler une quelconque modification.

En ce qui concerne les mutants Osp, étant donné notre complète ignorance du mécanisme biochimique responsable de l'apparition, lorsque la croissance cesse, des enzymes de la sporulation, il est seulement tentant de rapprocher l'effet lactose sur les souches Osp de l'effet lactose sur la souche sauvage (3). Lors de la culture en présence de lactose, on observe un déclenchement partiel de la sporulation pendant la croissance chez la souche sauvage et le comportement des Osp se rapproche de celui de la souche sauvage cultivée en présence de glucose. Cependant, la culture en continu des Osp en présence de glucose, dans des conditions où la souche sauvage sporule (3), ne rétablit pas, chez ces mutants, un comportement normal. On peut donc penser que le métabolisme glucidique inhibe davantage le déclenchement de la sporulation chez les Osp que chez la souche sauvage. Dans les deux types de souches, il est possible qu'un produit du métabolisme du lactose joue le rôle d'inducteur.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) P. SCHAEFFER et H. IONESCO, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3125.

(2) J. P. AUBERT, J. MILLET, E. PINEAU et G. MILHAUD, *Biochim. Bioph. Acta*, 51, 1961, p. 529.

(3) J. P. AUBERT, J. MILLET et C. CASTORIADIS-MAY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1731.

(4) P. SCHAEFFER, *Thèse* (thèse complémentaire), Paris, 1961.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Étude du pouvoir bactériocinogène dans le genre* Listeria. Note de M. **Yves Hamon** et M[me] **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Listeria monocytogenes produit des bactériocines actives sur diverses cultures du même genre (monocines). Jusqu'à présent, ces monocines appartiennent au moins à quatre types différents. La description récente de plusieurs nouvelles familles de bactériocines révèle que leur biosynthèse intéresse toutes les classes des *Eubacteria* et des *Mycobacteria* (sauf les Azotobacteriales).

Sword et Pickett (1) ont signalé récemment que certaines cultures non lysogènes de *Listeria monocytogenes* élaboraient, après irradiation par les rayons ultraviolets, des substances antibiotiques qui pourraient être analogues aux colicines. Nous nous sommes proposé de préciser la nature de ces substances.

Nous avons étudié, dans ce dessein, 31 souches de *Listeria monocytogenes* appartenant aux divers sérotypes actuellement connus : sérotype 1 (souches n[os] 9000, 9003, 10401); 1 *a* (1896 X, 8615); 1 *b* (11467, 13272); 2 (C 1848, 10878, 10574, 11929); 3 (2469 X, 10576, 10594, 10905, 11286, 11628, 12130); 4 *a* (700 X, 10921, 10447, 10867, 10877, 12643; 4 *b* (1697 X, 9001, 10473, 11223, 10407), 4 *ab* (9990, 12029). La propriété bactériocinogène a été recherchée par les techniques de Gratia et collab. (2), de Fredericq et Levine (3), par la technique dite « de contact » (4) et par l'induction au moyen d'une dose convenable de rayons ultraviolets (5) des cultures en phase exponentielle de croissance; après centrifugation les liquides surnageants des cultures induites ont été stérilisés par le chloroforme ou la streptomycine (200 μg/ml). Les souches sensibles utilisées, comprennent ces 31 souches de *Listeria*, ainsi que diverses souches d'*E. coli*, de *Serratia*, d'*Erwinia*, de *Pseudomonas* et de *Xanthomonas* qui nous servent de cultures révélatrices pour les diverses bactériocines produites par ces espèces. *Résultats.* — L'emploi des diverses techniques précitées a permis de constater que sept souches (700 X, 1896 X, 9000, 9003, 10867, 10905 et 12130) ont une action antagoniste sur toutes les cultures suivantes : 9001, 9990, 10407, 10447, 10473, 10574 ainsi que sur la culture inhibitrice 700 X (toutefois, la souche 10905 n'exerce aucune action sur 700 X); ces sept souches actives n'ont pas d'effet sur les autres cultures révélatrices que nous avons employées (*E. coli*, *Serratia*, *Erwinia*, *Pseudomonas* divers, etc.). Parmi les cultures inhibées, la souche 10407 est la plus sensible (un mutant de cette dernière qui résiste à 200 μg/ml de streptomycine, nous sert de souche révélatrice). Il existe, semble-t-il, une certaine exclusion entre les sérotypes des bactéries productrices et ceux des bactéries sensibles : en général, les sérotypes producteurs sont rarement sensibles (sauf 4 *a*); les sérotypes non producteurs sont fré-

quemment inhibés (notamment 2 et 4 *b*) et *vice versa*. Les inhibitions observées sont dues à la production de substances antibiotiques qui possèdent les propriétés générales des bactériocines : *a*. activité létale sans multiplication et structure particulaire; *b*. action spécifique qui se limite à certaines souches de l'espèce sensible. Contrairement aux autres bactériocines, leur spectre d'activité ne présente que peu de variété; d'autre part, les quelques mutants difficilement isolables qui résistent à chacun de ces antibiotiques perdent leur sensibilité aux six autres bactériocines. Ces agents auraient donc, semble-t-il, le même récepteur bactérien et appartiendraient au même groupe A. La recherche de l'activité réciproque des souches productrices permet de répartir leurs antibiotiques en : 1° un groupe comprenant les cinq bactériocines 1896 X, 9000, 9003, 10867 et 12130 qui inhibent 700 X, 2° une bactériocine du type A 1 produite par 10905, souche inactive sur 700 X et résistante aux cinq bactériocines du groupe précédent, 3° une bactériocine du type A 2 élaborée par 700 X, souche résistante à 10905 (et, bien entendu, à 700 X), mais sensible aux cinq bactériocines du groupe précédent; *c*. thermolabilité : elles sont inactivées à 50°C après une durée de chauffage variable suivant le titre des préparations antibiotiques; seule, la bactériocine 10867 résiste à cette température; elle se sépare donc des quatre bactériocines du groupe auquel elle appartenait et forme le type A 3 de ces bactériocines; *d*. ces agents ne sont sensibles ni à la trypsine ni à l'α-chymotrypsine; cette constatation confère à *Listeria monocytogenes*, espèce non protéolytique, une certaine originalité : en effet, les espèces non protéolytiques (*E. coli*, *Shigella* diverses, *P. pestis*, etc.) produisent des bactériocines presque toujours sensibles à la trypsine alors que les bactériocines résistant à cette enzyme se rencontrent fréquemment chez les espèces protéolytiques (*Serratia*, *Pseudomonas* et *Xanthomonas* divers, *B. megaterium*, etc.); *e*. précipitation par les sels neutres à une concentration relativement faible (50 à 60 % de la saturation); *f*. inductibilité par les rayons ultraviolets : l'irradiation des cultures provoque une augmentation du titre de la bactériocine souvent très supérieure à celle observée chez les autres espèces bactériocinogènes (10 à 50 fois et même 100 fois au lieu de 10 à 20 fois seulement). Soulignons le fait que les mêmes cultures non irradiées présentent une activité très faible ou nulle. Les bactériocines des *Listeria* agissent donc principalement sur des cultures appartenant au même genre. Inversement, les colicines, les pyocines, les fluocines et les marcescines n'ont pas d'effet sur les cultures révélatrices de *L. monocytogenes*. Pour toutes ces raisons, les antibiotiques produits par cette espèce forment une nouvelle famille de bactériocines que nous proposons de désigner sous le terme de monocines. Dans l'état actuel de nos recherches, cette famille comprend donc au moins quatre bactériocines qui appartiennent au même groupe A : 1° bactériocine A 1 (souche type : 10905); 2° A 2 (700 X); 3° A 3 (10807); 4° groupe résiduel ou type A 4 (1896 X, 9000, 9003, 12130).

Les monocines viennent s'ajouter à la liste des 14 bactériocines connues; rangées dans l'ordre chronologique de leur découverte, ce sont les : 1° colicines (espèces productrices : toutes les *Enterobacteriaceæ* sauf *Proteus*, *Serratia* et *Erwinia* divers); 2° staphylococcines (*Micrococcus pyogenes*); 3° bactériocines (?) produites par *Sporocytophaga myxococcoides* (6); 4° mégacines (*Bacillus megaterium*); 5° pyocines (*Pseudomonas pyocyanea*); 6° fæcines (ou fœcalicines) (*Streptococcus fæcium* et *S. fœcalis*); 7° la pesticine (*Pasteurella pestis*); 8° tuberculocines (souches atypiques de *Mycobacterium tuberculosis*); 9° columnaricines (*Chondrococcus columnaris*); 10° bactériocines (?) élaborées par *Vibrio choleræ* (7); 11° marcescines (*Serratia marcescens* et diverses); 12° fluocines (*Pseudomonas fluorescens*); 13° phaséolicines (*Xanthomonas phaseolus* et divers); 14° carotovoricines (*Erwinia carotovora* et divers). La bactériocinogénie est donc une propriété des microbes appartenant à toutes les classes des *Eubacteria* et des *Mycobacteria* (sauf celle des Azotobacteriales); elle intéresse notamment presque toutes les familles des *Eubacteria* qui ne sont pas constituées principalement d'espèces anaérobies (*Clostridiaceæ*, *Plectridiaceæ* par exemple) ou chimiolithotrophes (*Protobacteriaceæ*).

Peut-on attribuer, dans l'état actuel de nos connaissances, un rôle biologique important à cette propriété antibiotique si communément rencontrée parmi les bactéries ? La fragilité à l'égard du milieu extérieur et de l'organisme animal des bactériocines, qui sont, rappelons-le, des particules protéiniques, leur spécificité d'action, parfois très étroite, ne plaident pas en faveur de cette opinion. Au contraire, d'après quelques travaux récents (8), (9), cette propriété conférerait la fertilité aux bactéries : certains facteurs colicinogènes induisent, en effet, la recombinaison chromosomique parmi certaines souches F^- de *S. typhi murium* et d'*E. coli*. Si les multiples familles de facteurs bactériocinogènes confèrent une telle fertilité, leur intervention associée à celle des divers mécanismes d'ordre génétique (mutation, transformation, transduction, conversion etc...) permettrait d'expliquer la génèse de certaines espèces et variétés microbiennes qui sont dépourvues du facteur F^+.

(1) C. P. SWORD et M. J. PICKETT, *J. Gen. Microb.*, 25, 1961, p. 241.
(2) A. GRATIA, P. FREDERICQ, R. JOIRIS, M. BETZ-BAREAU et E. WEERTS, *Ant. v. Leeuwenhoek*, 16, 1950, p. 31.
(3) P. FREDERICQ et M. LEVINE, *J. Bact.*, 54, 1947, p. 785.
(4) Y. HAMON, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 614.
(5) F. JACOB, L. SIMINOVITCH et E. WOLLMAN, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 293.
(6) Y. T. TCHAN et J. GIUNTINI, *Ann. Inst. Pasteur*, 78, 1950, p. 415.
(7) J. LEDERBERG cité par K. BHASKARAN, *J. Gen. Microb.*, 23, 1960, p. 47.
(8) B. A. D. STOCKER, *Microbial. Genetics Symp. Soc. Gen. Microb.*, 10, 1960, p. 1.
(9) H. OZEKI et S. HOWARTH; R. C. CLOWES, *Nature*, 190, 1961, p. 986-988.

HÉMATOLOGIE. — *Enzyme essentielle et pouvoir fertilisant des globules rouges.* Note (*) de M. **Théodore Stephanopoli**, transmise par M. René Dujarric de la Rivière.

Il existe dans l'économie des organismes vivants, un métabolisme figuré qui répond à une haute différenciation cellulaire et auquel les cellules autonomes du milieu intérieur prennent part électivement. L'érythrocyte à maturité possède un équipement enzymatique dont le rôle fertilisant est topique. Son noyau involué, pourvu d'oxychromatine et d'éléments riches en énergie, que « phagocyte » une cellule asphyxique ou carencée, elle-même en voie d'involution, exerce une impulsion nutritive qui détermine une régénération.

Au cours de l'ontogenèse, à tout âge et dès l'organisation embryonnaire, la réparation des organes hiérarchisés offre une saisissante illustration du métabolisme figuré qui régit la reproduction des cellules en corrélation avec les combustions « indirectes » ou d'ordre fermentatif. Nous nous sommes proposé d'en préciser le développement anaérobie et d'analyser, sous l'aspect le plus régulier de ce phénomène, la participation foncière des hématies adultes, dont nous avons montré, en collaboration avec le Professeur Pierre Brocq, dans une Note antérieure faite à l'Académie (1), l'action principale au niveau des lésions épidermiques.

Le film d'une cicatrisation cutanée, en milieu aseptique, est démonstratif. C'est dans un état à peu près général d'anoxie, sous la protection des coagula ou du pansement habituel, et à la suite d'une congestion plus ou moins prompte, plus ou moins étendue, que s'élève la température localement. Une condensation d'acide carbonique précède de façon constante et manifestement conditionne le réveil des ferments cellulaires; elle prépare le passage à l'état « inflammatoire » en simultanéité avec la lyse intracellulaire des globules sanguins et principalement des érythrocytes, qui diffuseront sur place les granulations enzymatiques les plus actives et pourvues des déshydrases indispensables, non réellement l'oxygène respiratoire, vite disparu dans le temps que s'opère l'abaissement du pH.

Dans l'essor des mutations nouvelles, toujours accompagnées d'une active formation de capillaires, la fonction métabolique et plus précisément fermentaire du globule rouge est première en cause, que masque, convient-il d'ajouter, le terme de « phagocytose » emprunté à la Bactériologie et en l'occurrence équivoque.

Si nous suivons dans la circulation artérielle, après hématose à travers les poumons, la marche de l'hématie parvenue à maturité, nous remarquons sa turgescence et la régularité de sa forme *lenticulaire*, qui n'échappait pas aux premiers observateurs; mais il nous faut signaler que, par ce caractère de maturation et d'ampleur, dans la masse en mouvement, elle s'oppose aux dispositions en « piles de monnaie » couramment cons-

tatées au niveau des stases veineuses, ou *in vitro* : Ici, la forme « *biconcave* », alors bien mise en relief dans les étalements sur lame, comme le seront encore d'éventuels bourgeons, résulte de l'émigration du noyau involué, qui a subi une transformation de sa basichromatine en oxychromatine, puis qui s'individualise, se libère en cas de déshydratation prononcée, et qui se réactive ou se dégrade après déhiscence, en décelant une particulière richesse en enzymes.

D'après les indications de Warburg, que nous vérifions dans les cultures, le globule rouge possède la propriété de déclencher ou d'entretenir la *glycolyse*, fermentation fondamentale et la plus complexe, en présence comme en absence d'oxygène libre, à l'instar de cellules spécialement

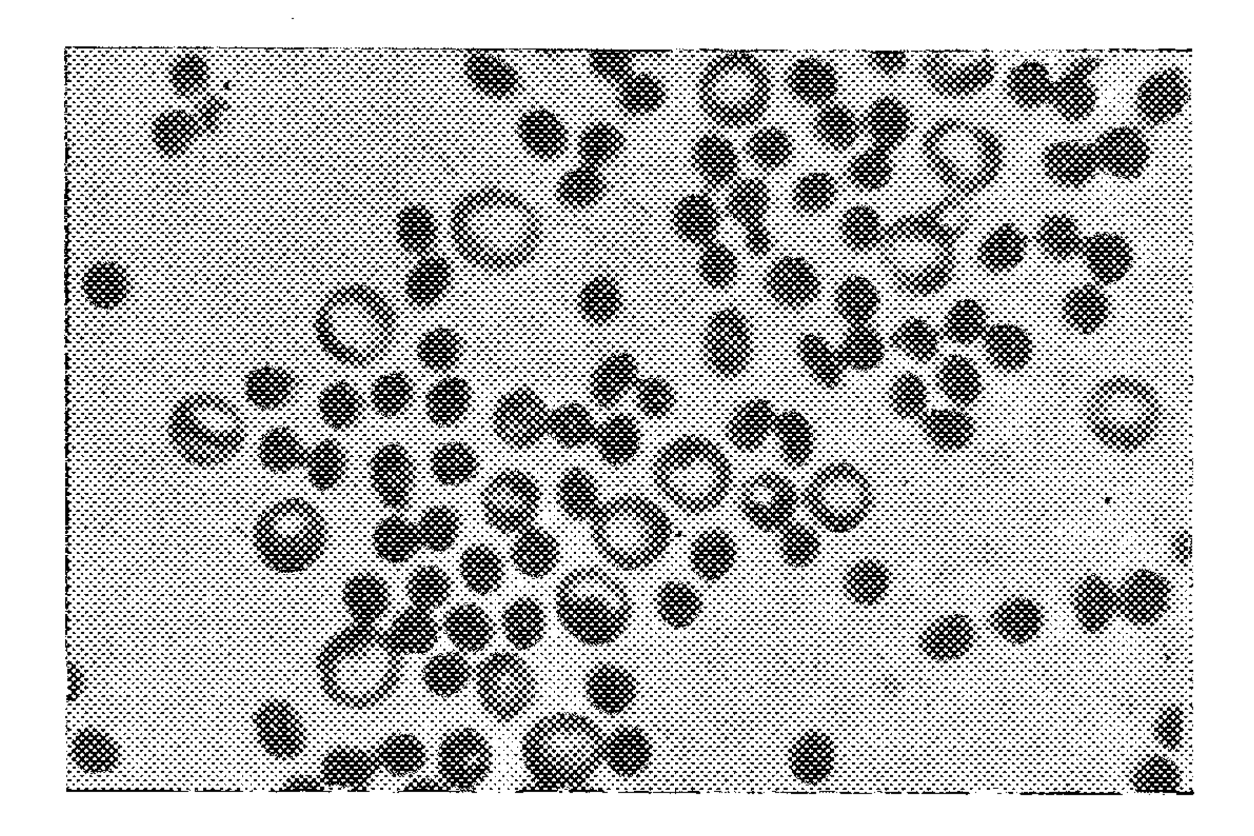


Fig. 1. — Hématies du sang de mammifères (homme adulte) dont le noyau involué prend forme de microcyte, après déhiscence dans un milieu hypertonique salé.

caractérisées par leur puissance de reproduction. Il concentre les enzymes de dismutation, habituellement dites « d'oxydoréduction », déshydrases et codéshydrases, encore diverses oxydases, le groupe des cytochromes qui s'ordonnent autour du *ferment respiratoire*, outre un cortège de composés « riches en énergie », l'adénosine triphosphorique, l'acide ribonucléique, le glutathion. Doté d'un assortiment fermentaire à tout le moins comparable à celui des levures que Pasteur et ses élèves ont mis en lumière, il ne se montre pas inférieur à cette catégorie de « cellules-ferments » par ses capacités d'autonomie et de bourgeonnement. Il se reproduit dans les organes de stase, notamment la rate, par un processus naturel de gemmation, phénomène dont nos relevés microphotographiques suffisent à démontrer l'authenticité chez les espèces ovipares. Il est apte à se conjuguer, avons-nous vu. Il féconde, en conséquence.

Le pouvoir fertilisant et à vrai dire fécondant de l'élément le plus hautement différencié du *milieu intérieur* rend compte de la transmission

de certains caractères d'espèces, entre races voisines, d'après les expériences de J. Benoît et P. Leroy, par des extraits d'hématies nucléées.

L'érythrophagie ne signifie pas un acte de digestion vulgaire, l'assimilation de l'érythrocyte déterminant chez la cellule-hôte, « macrophage » impromptu, dans les états d'inanition, d'asphyxie ou de carence, une régénération et, en substance, une réelle mutation par fécondation. Un vice de langage obscurcit ou dénature le principe des *fécondations nutritives*, que la Physiologie comparée ne laisse plus éluder et dont Paul Portier nous apporta, en retrouvant la pensée maîtresse de Claude Bernard, dans ses études sur la formation des vitamines, la plus heureuse et vaste illustration.

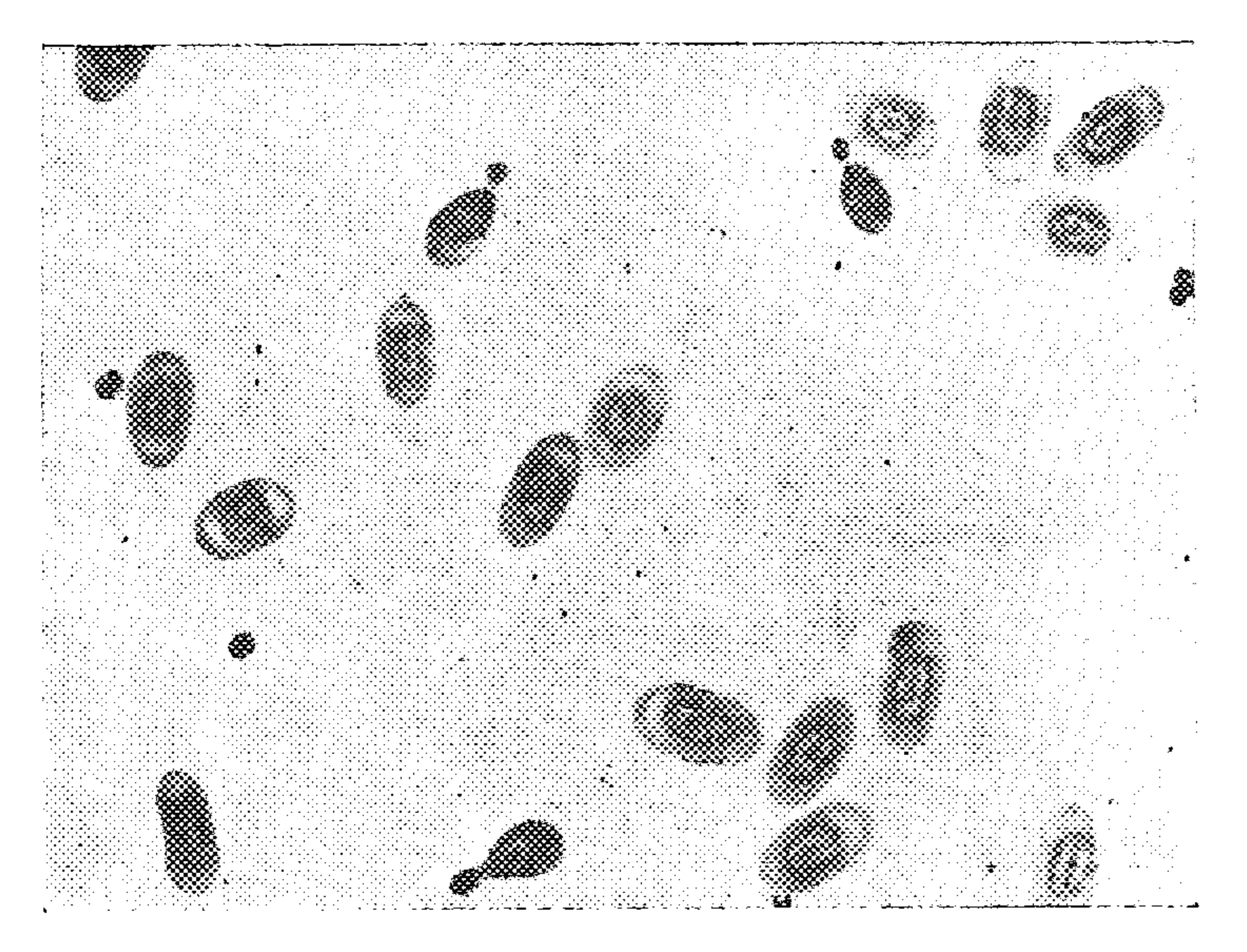


Fig. 2. — Hématies du sang d'ovipares (*Rana esculenta*) dont le noyau apparent préside au bourgeonnement après culture et maturation dans un milieu nutritif.

Au niveau de l'épiderme, du mésenchyme, et de la généralité des organes lympho-épithéliaux, les cellules et noyaux déhiscents joueront un rôle analogue à celui du noyau involué de l'hématie, dont les propriétés fermentaires et trophiques font saisir *in vivo*, en condition d'anaérobiose, la constance autant que l'importance des fécondations au départ des phénomènes positifs de régénération.

(*) Séance du 16 octobre 1961.
(1) P. Brocq et Th. Stéphanopoli. *Comptes rendus*, 1947, 224, p. 1790.

A 15 h 40 mn l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 OCTOBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

— de la IIIe CONFÉRENCE SUR LA THÉORIE DE L'INFORMATION, LES FONCTIONS STATISTIQUES DE DÉCISION ET LES PROCESSUS ALÉATOIRES, qui aura lieu à Prague, du 4 au 16 juin 1962, à l'occasion du dixième anniversaire de l'Académie tchécoslovaque des sciences;

— de la Cérémonie organisée par l'Académie autrichienne des sciences et la Société zoologique et botanique, à Vienne, le 14 novembre 1961, en l'honneur du 90e anniversaire de la naissance de M. **ERICH TSCHERMAK-SEYSENEGG**, Correspondant de l'Académie.

Un télégramme de félicitations sera envoyé.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **RENÉ SOUÈGES** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage en deux volumes de M. GABRIEL GARNIER, Mmes LUCIENNE BÉZANGER-BEAUQUESNE et GERMAINE DEBRAUX intitulé : *Ressources médicinales de la flore française*, dont il a écrit la *Préface.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **LOUIS FAGE** :

— Faune de France. 65. *Poissons d'eau douce*, par CHARLES-JACQUES SPILLMANN.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Étude écologique des principales formations végétales du Brésil et contribution à la connaissance des forêts de l'Amazonie brésilienne*, par ANDRÉ AUBRÉVILLE.

2° *Flore du Gabon*; n° 1. *Famille des sapotacées*, par ANDRÉ AUBRÉVILLE; n° 2. *Famille des sterculiacées*, par NICOLAS HALLÉ.

3° *Colloque sur la microscopie et la micrographie aux* XVIIIe *et* XIXe *siècles.* Président : M. Luigi Belloni; Secrétaire : M. Jean Théodoridès.

Il signale également une série de fascicules multicopiés :

IIe Conférence internationale de la mesure (IMEKO). Budapest, *Acta Imeko.*

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'Anatomie comparée du Muséum national d'histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Jean Anthony* obtient 47 suffrages contre un à M. *Roger Saban.*

Pour la seconde ligne, M. *Roger Saban* obtient 48 suffrages; il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.......... M. **Jean Anthony.**
En seconde ligne............ M. **Roger Saban.**

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'entomologie du Muséum national d'histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Alfred Balachowsky* obtient 50 suffrages contre un à M. *Jacques Carayon.*

Pour la seconde ligne, M. *Jacques Carayon* obtient 47 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.......... M. **Alfred Balachowsky.**
En seconde ligne............ M. **Jacques Carayon.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Sur un nouveau principe de photographie.* Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur décrit le daguerréotron, nouveau tube à vide, visant à remplacer le développement chimique de l'image latente, par un système révélateur électro-optique amplifiant l'image, l'analysant et l'extrayant du tube en l'effaçant.

Depuis la découverte de Daguerre en 1839, la photographie est demeurée basée sur l'amplification de l'image latente par un développement chimique. La physique de l'état solide et du réseau cristallin doit permettre aujourd'hui, d'accroître sa sensibilité, tout en offrant des facilités nouvelles d'amplification, de transfert et de restitution de l'image par des procédés électro-optiques.

1. Goldstein [1] a montré en 1895, que les halogénures alcalins étaient colorés par les rayons cathodiques. L'année suivante, Elster et Geitel [2] découvraient les propriétés photoélectriques de ces sels colorés. Il était alors admis, depuis E. Becquerel (1849) qu'il se produisait des sous-halogénures. Étudiant en 1919, les propriétés des verres (silicates, borates) colorés par les rayons Röntgen, nous avons suggéré [3] un mécanisme simple rendant compte de ces faits et l'avons appliqué [4] à la théorie de l'image latente photographique. Les radiations provoquent le transfert de l'électron de l'ion halogène sur l'ion métallique en libérant une paire d'atomes neutres.

Dans le nouveau procédé, basé sur ce mécanisme, l'émulsion sensible de Ag Br est remplacée par une mince pellicule microcristalline d'halogénure ou de borate alcalin, constituant la plaque sensible disposée dans un tube à vide élevé, évacué une fois pour toutes et scellé. Cette plaque vierge, qui est insensible à la lumière, est exposée, non à l'image optique, mais à son image électronique fortement agrandie. A cet effet, l'image optique est projetée sur la fenêtre, plane ou sphérique, de la photocathode d'un tube à images usuel, à un ou plusieurs étages, à optique magnétique ou électrostatique, dont la plaque sensible constitue l'anode finale.

Dans ces conditions, toute l'énergie des électrons est utilisée pour libérer des atomes alcalins constituant l'image latente, puisque la plaque est dépourvue de gélatine absorbante. La sensibilité spectrale devient celle de la photocathode. La limite d'absorption ultraviolette de la gélatine (2 350 Å) étant évitée, elle peut s'étendre depuis la transmission d'une optique de fluorine (1200 Å) jusqu'à 13 000 Å ou plus, à basse température.

L'image latente formée, invisible, est d'autant plus marquée que l'exposition est plus prolongée, sans seuil, ni solarisation, puisque le nombre des atomes libérés n'est qu'une petite fraction (10^{-6} à 10^{-10}) du nombre des ions exposés. Un effet renforçateur pourrait être obtenu en déposant par évaporation l'halogénure alcalin sur une anode semi-transparente, constituée par un dépôt de béryllium (dynode interne) ou d'aluminium oxydé, réalisant l'effet Malter à longue persistance. La rétroaction, l'instabilité et le voile, qui seraient produits par la luminescence optique associée, peuvent être réduits par divers artifices et évités en coudant à angle droit, l'image électronique par un champ magnétique transversal. L'image latente formée doit être conservée à l'abri de la lumière.

2. Une fois la pose effectuée, le tube à vide est transporté en chambre noire pour le développement électro-optique. La plaque sensible, qui avait été utilisée comme anode durant la prise de vue, l'est maintenant comme photocathode semi-transparente, fonctionnant par transmission, afin d'assurer le rendement optimal. A cet effet, elle est explorée lentement par un dispositif mécanique optique, projetant un spot lumineux fin et très brillant, l'analysant selon une loi doublement harmonique — par exemple — mais à vitesse constante. Les photoélectrons émis sont extraits par un champ électrique, constituant le premier étage d'un multiplicateur d'électrons incorporé au tube.

Pour effectuer cette analyse, le tube à vide comporte un magasin à quatre plaques sensibles, pouvant tourner (magnétiquement) autour de l'axe selon lequel s'effectue l'analyse optique, à travers une fenêtre plane transparente et réflexion sur un miroir plan, fixe, incliné à 45°, disposé au centre du magasin. L'analyse s'effectue à 180° de la prise de vue.

Le courant photoélectrique produit est amplifié et module, par effet Kerr, un spot lumineux identique au spot explorateur, synchrone, projeté par le même analyseur optique, sur une plaque photographique usuelle. L'amplification n'est limitée que par la structure aléatoire quantique de l'image optique initiale. L'exploration peut être répétée plusieurs fois, jusqu'à épuisement et effacement de l'image latente, avec accumulation correspondante de l'effet photographique. La plaque sensible est ainsi régénérée et peut servir indéfiniment.

Si l'on part d'une image optique initiale de 1 cm^2 agrandie linéairement 10 fois sur une plaque sensible de 1 dm^2, une analyse en 500 lignes seulement, assure déjà un grain plus fin que celui des plaques usuelles. La photographie finale est obtenue à grand format (1 dm^2) sur une émulsion sensible à gros grain.

3. Cette photocathode d'un nouveau genre a des propriétés différentes de celles des cathodes usuelles, puisqu'elle n'utilise pas des effets moléculaires de surface, mais un effet de volume. Son courant d'obscurité étant sensiblement nul, l'amplification peut être élevée, tout en assurant

un bon rapport signal/bruit. Elle est insensible aux impuretés gazeuses et peut être exposée à l'air libre. Si l'on se base sur l'énorme différence entre les pouvoirs de pénétration dans le cristal (10^3) des rayons cathodiques excitateurs et des photoélectrons libérés, son rendement devrait, théoriquement, être insignifiant. Or l'effet Elster et Geitel est un gros phénomène, aisément mesurable avec un galvanomètre. Les alcalins dispersés à l'état atomique, sont plus sensibles qu'à l'état massif, comme l'avait montré involontairement, Geitel avec son « hydrure » de potassium. Les photoélectrons lents possèdent une mobilité dans le réseau leur permettant d'atteindre la surface en provoquant la photoconductibilité électrique interne associée. La persistance de l'image latente à la lumière diffuse, dépend, en effet, de l'halogénure et de sa conductibilité. Elle est plus durable avec Na et K qu'avec Rb et Cs. Le développement par spot lumineux peut donc aussi bien utiliser l'effet photoélectrique interne, c'est-à-dire la photoconductibilité locale provoquée. A cet effet, la plaque cristalline sensible est recouverte d'un film conducteur et transparent aux rayons cathodiques, jouant le rôle d'électrode, ainsi que d'écran renforçateur par émission secondaire pendant la prise de vue.

L'information n'est pas accrue, puisqu'il faut autant de photons, soit une dizaine, pour produire un grain d'argent développable que pour émettre un photoélectron utile à partir d'une photocathode de Cs_3Sb. Mais le contraste est accru par la suppression du bruit de fond par le discriminateur.

Dans des expériences préliminaires effectuées avec des films de CsCl évaporés, exposés à des électrons de 1 à 10 kV (10^{-6} C/cm^2), et insolés, nous avons observé un effet photoélectrique croissant avec l'énergie des électrons. Le courant diminuait selon une loi quasi exponentielle en présentant sa demi-intensité initiale après un temps de l'ordre de la demi-minute. Les hydrures alcalins, malgré leur ion H négatif, ne nous ont pas paru sensibles, en accord avec l'interprétation ci-dessus donnée de l'« hydrure » de potassium de Geitel.

Il est probable que la substitution, aux halogénures alcalins purs, de cristaux artificiels dopés, additionnés de sensibilisateurs aux électrons, accroîtrait le rendement de ces photocathodes.

Mais, dans un tel dispositif, l'amplification a lieu, surtout, au niveau de la cellule de Kerr. Nous avions réussi en 1931 ([5]), à établir une cellule multiple au nitrobenzène, de 1 cm^2 de section utile, susceptible de moduler fortement le faisceau issu d'une lampe à arc, à partir d'un courant d'ionisation inférieur à 10^{-10} A, à la fréquence de 30 000 c/s. Il était ainsi possible d'accroître 10^4 fois la brillance (~ 1 μbg/cm^2) d'une ombre radioscopique. Le problème est ici beaucoup plus simple, puisque la capacité de la cellule n'est plus gênante.

4. Le dispositif ne se prête, ni à la photographie rapide ni à la cinématographie, puisqu'il est basé sur l'accumulation du temps de pose. Il n'a

nullement pour but de remplacer la photographie usuelle et ne trouve son application que dans les cas de photographie scientifique difficile, comme en Radiographie, en Microscopie optique et en Astronomie.

L'application du procédé à la Radiologie est simple : Au lieu d'utiliser la luminescence produite par les rayons Röntgen, dont le rendement est bas (4 %), ou leur action photographique, — pour laquelle l'absorption (10 %) dans l'émulsion est faible, par suite de son épaisseur ($2 \times 25\ \mu$) et du numéro atomique de l'argent —, nous utiliserons la plus grande partie de l'énergie de leurs photoélectrons rapides, dans un écran cristallin plus épais et de numéro atomique plus élevé, tel que Cs I, directement éclairé par les rayons X.

Si le signal photoélectrique peut être obtenu par photoconductibilité, l'appareil ne se compose plus que d'un écran plat de grand format, semi-transparent (doré), ne nécessitant plus aucun tube à vide : ni tube à images, ni tube renforçateur de G. Holst (1928), ni multiplicateur d'électrons. On peut, dans ces conditions, espérer pouvoir substituer au générateur de rayons X, de faibles sources radioactives, telles que l'iridium 192 ou le thulium 170. Mais nous n'avons pas encore expérimenté ces possibilités.

Dans l'application astronomique, où une très petite et très faible image télescopique doit être agrandie et amplifiée sans perte de définition, l'amplification théorique limite peut être réalisée d'une manière particulièrement simple, puisque le procédé ne nécessite, ni la technique du tube à vide démontable, ni celle de la télévision.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) E. GOLDSTEIN, *Ann. Phys.*, 54, 1895, p. 371.

(2) J. ELSTER et H. GEITEL, *Ann. Phys.*, 59, 1896, p. 487.

(3) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 627.

(4) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 717.

(5) A. DAUVILLIER, *Rev. Gén. Électr.*, 23, 1928, p. 5-23, 61-73 et 117-128; *IIIe Congrès international de Radiologie*, Paris, Exposition de la Porte de Versailles, juillet 1931.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur quelques propriétés des polynomes de la forme* $g(x) = f(x) - xf'(x)$. Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Étant donné un polynome de degré n :

$$f(x) = x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1} x + a_n,$$

il est facile de former le polynome $g(x)$ et, en utilisant les méthodes classiques de localisation des valeurs caractéristiques des matrices, de déterminer, à partir des coefficients de $f(x)$, les régions du plan où se situent les zéros de $g(x)$.

Nous nous proposons, dans le présent travail, de localiser les zéros de $g(x)$ en supposant connus ceux de $f(x)$, sans avoir recours explicitement aux coefficients de ce polynome.

Il est facile de montrer que l'équation

$$g(x) = 0$$

est équivalente à la suivante (¹) :

$$(1) \qquad \begin{vmatrix} \lambda_1 & x & x & \ldots & x \\ x & \lambda_2 & x & \ldots & x \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x & x & x & \ldots & \lambda_n \end{vmatrix} = 0,$$

les quantités $\lambda_i (i = 1, 2, \ldots, n)$ étant les zéros de $f(x)$, le déterminant étant manifestement de degré n.

1. Les conditions classiques de non-annulation d'un déterminant, données par M. Hadamard, montrent que l'équation précédente ne peut être satisfaite lorsqu'on a

$$|\lambda_i| > (n-1)|x|;$$

Il en résulte une borne *inférieure* m du module des zéros de $g(x)$:

$$m = \frac{\Lambda}{n-1},$$

Λ étant le module minimal des zéros de $f(x)$; autrement dit, les zéros de $g(x)$ se situent dans le domaine (Ω) défini par l'inégalité

$$|x| > \frac{\Lambda}{n-1}.$$

2. Retranchant la première colonne de toutes les autres, l'équation (1) devient

$$(2)\qquad \begin{vmatrix} \lambda_1 & x-\lambda_1 & x-\lambda_1 & \ldots & x-\lambda_1 \\ x & \lambda_2-x & 0 & \ldots & 0 \\ x & 0 & \lambda_3-x & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x & 0 & 0 & \ldots & \lambda_n-x \end{vmatrix} = 0.$$

En utilisant à nouveau les conditions précitées de M. Hadamard, et en travaillant sur les lignes, il apparaît que l'équation (2) ne peut être vérifiée lorsque x satisfait aux inégalités

$$|\lambda_1| > |(n-1)|x-\lambda_1|$$
$$|\lambda_k - x| > |x| \qquad (k=2, 3, \ldots, n).$$

soit

$$|x-\lambda_1| < \frac{|\lambda_1|}{n-1},$$
$$|\lambda_k - x| > |x| \qquad (k=2, 3, \ldots, n).$$

Il en résulte que les zéros de $g(x)$ se situent dans le domaine (Ω_1), réunion de la région du plan *extérieure* au disque ayant pour centre le zéro λ_1 de $f(x)$ et pour rayon $|\lambda_1|/(n-1)$, et des $(n-1)$ régions du plan délimitées par les droites d'équations

$$|\lambda_k - x| = |x| \qquad (k=2, 3, \ldots, n),$$

et qui ne contiennent pas l'origine.

En travaillant de la même façon sur les $(n-1)$ autres colonnes du déterminant qui figure dans (1), on peut définir $(n-1)$ nouveaux domaines (Ω_i) $(i=2, 3, \ldots, n)$, de structure analogue à (Ω_1), où se situent les zéros de $g(x)$.

3. *En conclusion*, l'intersection du domaine (Ω) et des domaines (Ω_j) $(j=1, 2, \ldots, n)$ est la région du plan où se situent les zéros du polynome $g(x)$

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) E. LUCAS, *Théorie des nombres*, Blanchard, Paris, 1961, p. 286.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la formule des accroissements finis.* Note (*) de M. **Gaston Benneton**, présentée par M. Paul Montel.

Nous reprenons la démonstration classique de la formule des accroissements finis pour une fonction de x (continue et dérivable) que nous nantissons d'un paramètre y jouant le rôle d'une seconde variable. Nous montrons que le « nombre θ » de la formule peut être considéré comme une fonction semi-continue de y. Nous en déduisons une application aux fonctions implicites obtenues en égalant à zéro certaines fonctions dérivées.

1. Si la fonction $f(x, y)$ est continue en (x, y) dans un domaine fermé D et si $f(x, y_0)$ passe par un extremum pour $x = \xi_0$ à l'intérieur de D, il existe, pour $|h|$ suffisamment petit, au moins une valeur $x = \xi_1$ pour laquelle $f(x, y_0 + h)$ est aussi extremum et qui tend vers ξ_0 quand h tend vers zéro, à condition toutefois que $f(x, y_0)$ ne soit pas constant pour x voisin de ξ_0.

Soit $\xi(y)$ l'ensemble de x pour lesquels la fonction passe par un extremum lorsqu'on fixe y. Si des valeurs $\xi(y)$ existent à l'intérieur de D et ne sont pas partout denses, on peut faire en sorte que certaines d'entre elles soient semi-continues en y. Si la fonction $\xi(y)$ est définie d'une manière unique pour chaque y, elle est nécessairement continue.

2. Par conséquent, si $f(x, y)$ est en outre dérivable par rapport à x et si le segment joignant (x_0, y) à $(x_0 + h, y)$ est intérieur à D, on a la formule

$$f(x_0 + h, y) - f(x_0, y) = hf'_x(x_0 + \theta h, y),$$

où θ peut être considéré comme une fonction semi-continue de y, à supposer que la dérivée ne reste pas constante dans $[x_0, x_0 + h]$. Si $\theta(y)$ n'a qu'une seule détermination, c'est une fonction continue.

3. Ce qui précède est applicable à certaines fonctions implicites :

Soit la fonction $\varphi(x, y)$ bornée dans D, continue par rapport à x uniformément dans D, approximativement continue par rapport à y. Si $\varphi(x_0, y)$ s'annule en changeant de signe pour $y = y_0$, on est sûr que l'équation $\varphi(x, y) = 0$ définit au voisinage de x_0 une ou plusieurs fonctions implicites $y(x)$ passant par le point (x_0, y_0). S'il y a plusieurs déterminations, deux au moins d'entre elles sont semi-continues, supérieurement et inférieurement. Si la détermination est unique, elle est nécessairement continue.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Supports de fonctionnelles analytiques.* Note (*) de M. André Martineau, présentée par M. Paul Montel.

On montre, en particulier ceci. Dans l'espace C^n si une fonctionnelle analytique est portable par les intersections n à n de $(n+1)$ convexes (ouverts ou compacts) elle est portable par leur intersection.

1. Notations et définitions. — Cette Note est une suite à deux Notes précédentes ([1]) et ([2]). Nous adoptons les notations de l'exposé 19 ([3]). Soit $K_0, \ldots, K_l$, $(l+1)$ compacts (ou ouverts) d'une variété de Stein V que nous supposons *pour simplifier* convexes par rapport à la famille des fonctions holomorphes sur V. Une r-cochaîne alternée du recouvrement $\mathfrak{U}$ de $K = \bigcup_{i=0}^{l} K_i$ par les K_i peut être identifiée à un élément de $\prod_{\sigma=(i_0<i_1<\ldots<i_r)} H(K_{i_0\ldots i_r})$ où $K_{i_0\ldots i_r} = K_{i_0} \cap \ldots \cap K_{i_r}$.

On définit ainsi sur cet espace ([3]) une topologie du type dual de Fréchet-Schwartz (resp. Fréchet-Schwartz). Une r-cochaîne alternée entière est la donnée d'un système $f_{i_0\ldots i_r}$ de fonctions locales, $f_{i_0\ldots i_r} \in H(K_{i_0\ldots i_r})$, $f_{i_0\ldots i_r}$ provenant d'une fonction définie sur V.

2. Théorèmes généraux.

Proposition 1. — *Si les $(l-1)$-cocycles entiers ne sont pas denses dans les $(l-1)$-cocycles du recouvrement $\mathfrak{U}$, il existe une fonctionnelle analytique ψ portable par chaque $K_{0\ldots\hat{i}\ldots l}$ et non portable par $K_{0\ldots l}$.*

Démontration. — On remarque qu'une forme linéaire continue sur $E = \prod_{i=0}^{l} H(K_{0\ldots\hat{i}\ldots l})$, nulle sur les cocycles entiers, a des composantes $\Theta_{0\ldots\hat{i}\ldots l}$ telles que $(-1)^i\, \Theta_{0\ldots\hat{i}\ldots l} = \psi_{0\ldots\hat{i}\ldots l}$ soit le prolongement d'une fonctionnelle ψ à $H(K_{0\ldots\hat{i}\ldots l})$. On note ensuite que si ψ est prolongeable à $H(K_{0\ldots l})$ la forme linéaire continue qu'elle définit sur E est nulle sur les $(l-1)$-cocycles.

Théorème 1. — *Si les $(l-1)$-cocycles entiers sont denses dans les $(l-1)$-cocycles du recouvrement $\mathfrak{U}$, une condition nécessaire et suffisante pour que toute fonctionnelle analytique portable par chaque $K_{0\ldots\hat{i}\ldots l}$ soit portable par $K_{0\ldots l}$ est $H^l(K;\Theta) = 0$.*

Disons seulement de la démonstration ceci : Soit $\psi_{i_0\ldots i_r}$ le prolongement de ψ à $H(K_{i_0\ldots i_r})$; si $f_{0\ldots l} = \sum_{j=0}^{l} (-1)^j f_{0\ldots\hat{i}\ldots l}$, $\psi_{0\ldots l}$ devra être définie par

$$\langle \psi_{0\ldots l}, f_{0\ldots l} \rangle = \sum_{i=0}^{l} (-1)^i \langle \psi_{0\ldots\hat{i}\ldots l}, f_{0\ldots\hat{i}\ldots l} \rangle.$$

Corollaire 1 [*cf.* théorème 2 de ([3])]. — *Si* $K = \bigcup_{i=0}^{l} K_i$ *est* H (V)-*convexe, toute fonctionnelle analytique portable par chaque* $K_{0\ldots\hat{i}\ldots l}$ *est portable par* $K_{0\ldots l}$.

Corollaire 2. — *Si* V *est de dimension complexe égale à n, et* $l \geqq n + 2$, *toute fonctionnelle analytique portable par chaque* $K_{0\ldots\hat{i}\ldots l}$ *est portable par* $K_{0\ldots l}$.

3. Vérification des hypothèses. — Considérons d'abord le cas où chaque K_i est *ouvert.* On peut énoncer le

Théorème 2. — *Soit* V *de dimension n. Une condition nécessaire et suffisante pour que toute fonctionnelle analytique non nulle portable par chaque* $K_{0\ldots\hat{i}\ldots l}$ *soit portable par* $K_{0\ldots l}$ *est que* $H_*^{n-l+1}(K;\Omega^n) = 0$.

($H_*(W;\Omega^n)$, si W est un ouvert de V, désigne la cohomologie à support compact de W à valeurs dans le faisceau Ω^n des germes de n-formes différentielles holomorphes).

Démonstration. — Dans la dimension r désignons par classe de cohomologie quasi nulle relativement au recouvrement $\mathfrak{U}$ la classe de cohomologie d'un r-cocycle limite de r-cobords (dans notre situation il revient au même de dire qu'il est limite de r-cocycles entiers). On a une notion analogue relativement au calcul de la cohomologie de K à l'aide des formes différentielles d''-fermées. Dans l'isomorphisme de Leray les classes de cohomologie quasi nulles relativement au recouvrement, correspondent aux classes de cohomologie quasi nulles de formes.

Suffisance. — Tout l-cocycle de $\mathfrak{U}$ est limite de l-cobords. Donc des raisonnements de dualité analogues à ceux de ([4]) montrent que $H_*^{n-l+1}(K;\Omega^n) = 0$ entraîne :

a. $H^l(K;\Theta) = 0$;

b. $H^{l-1}(K;\Theta)$ est formé de classes d'homologie quasi nulles.

On applique alors le théorème 1.

La *nécessité* est aisée.

Corollaire 1. — *Si* $K_0, \ldots, K_n$ *sont* $(n+1)$ *ouverts* (*resp. compacts*) *de* V *variété de dimension n, et* H (V)-*convexes, une condition nécessaire et suffisante pour que toute fonctionnelle analytique non nulle portable par chaque* $K_{0\ldots\hat{i}\ldots n}$ *soit portable par* $K_{0\ldots n}$ *est que* $\complement K$ *n'aie pas de composante connexe compacte* (*resp. relativement compacte*).

Démonstration. — Soit K ouvert. Pour $n = 1$ on s'appuie sur le théorème d'approximation de Runge; pour $n > 1$ on a la suite exacte de cohomologie, relative à K, V et V — K :

$$0 \to H_*^0(V-K;\Omega^n) \to H_*^1(K;\Omega^n) \to 0$$

et l'on interprète le premier groupe. Le cas des compacts se ramène au précédent. Ceci permet de montrer que dans le corollaire 2 du théorème 1, $n + 2$ est la meilleure constante possible.

COROLLAIRE 2. — *Si* $K_0, \ldots, K_n$ *sont des convexes ouverts, ou compacts, de* C^n, *toute fonctionnelle analytique portable par chaque* $K_{0\ldots\hat{\imath}\ldots n}$ *est portable par* $K_{0\ldots n}$.

$(n+1)$ est la meilleure constante possible même en remplaçant le mot convexe par convexe cerclé, ou produit de convexes de C, ou tubes convexes. Pour cela on considère une fonctionnelle analytique convenable ψ telle que $\langle \psi, z_1^{i_1} z_2^{i_2} \ldots z_n^{i_n} \rangle = 0$ si une des égalités $i_k = i_l$ n'est pas vérifiée. On vérifie qu'elle est portable par les intersections $(n-1)$ à $(n-1)$ de n convexes convenables sans l'être par leur intersection.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) A. MARTINEAU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2666.

(2) A. MARTINEAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 662.

(3) *Séminaire L. Schwartz*, 4e année, 1959-1960, exposé no 19.

(4) J.-P. SERRE. *Comment. Math. Helvet*, 29, 1955, p. 9-26.

(1, *rue du Commerce, Montpellier.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Représentations intégrales dans les cônes convexes sans base compacte.* Note (*) de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On donne un théorème d'existence des représentations intégrales dans des cônes convexes métrisables sans base compacte au moyen de leurs éléments extrémaux. On énonce également un critère d'unicité de ces représentations.

Soit $\mathcal{V}$ un espace vectoriel topologique localement convexe séparé, $\mathcal{V}^*$ son dual topologique, $\mathcal{C}$ un cône convexe saillant de $\mathcal{V}$, et $\mathcal{E}$ la réunion des génératrices extrémales de $\mathcal{C}$. On cherche un théorème de représentation intégrale des éléments de $\mathcal{C}$ comme résultante d'une mesure portée par $\mathcal{E}$. Une des difficultés est que $\mathcal{C}$ peut n'admettre aucune base affine : Par exemple sur le cône épointé des mesures positives sur N, il n'existe aucune fonction continue > 0 qui soit affine (convexe et concave).

On en sort en utilisant, soit effectivement des mesures portées par $\mathcal{E}$, soit des mesures vectorielles « adaptées » à $\mathcal{C}$, soit encore des mesures « coniques ».

Définition 1. — *On appelle* mesure *(de Radon généralisée) sur* E *topologique séparé toute application croissante de l'ensemble des compacts de* E *dans* R_+, *qui soit continue à droite, sous-additive, et simplement additive.*

Appelons *base abstraite* de $\mathcal{C}$ l'image canonique $\mathcal{B}$ de $\mathcal{C}$ dans l'espace projectif associé à $\mathcal{V}$, et désignons par $B(\mathcal{B})$ le corps des parties relativement boréliennes de $\mathcal{B}$.

Définition 2. — *On appelle* mesure vectorielle adaptée à C *toute application* m *de* $B(\mathcal{B})$ *dans* $\mathcal{C}$ *telle que :*

1° *Pour tout* $X \in B(\mathcal{B})$, $m(X)$ *appartient à l'enveloppe convexe fermée du cône de base abstraite* X.

2° *Pour toute suite* (X_n) *d'éléments disjoints de* $B(\mathcal{B})$, *on a*

$$m\left(\bigcup X_n\right)=\sum m(X_n).$$

Lorsqu'une mesure μ sur $\mathcal{C}$ a une résultante, ainsi que toute mesure $\mu' \leqq \mu$, on peut associer à μ une mesure vectorielle m adaptée à $\mathcal{C}$ en posant : $m(X)$ = résultante de la trace de μ sur le cône de base abstraite X.

La réciproque est vraie dans des cas étendus.

A toute mesure μ sur $\mathcal{C}$ de support compact, on peut associer de nombreuses mesures μ' de même résultante, en faisant « glisser » μ le long des génératrices. Plus précisément on dira que $\mu \sim \mu'$ si $\int \varphi\, d\mu = \int \varphi\, d\mu'$ pour toute fonction numérique φ sur $\mathcal{C}$, positivement homogène, continue sur un cône à base abstraite compacte, et nulle hors de ce compact. Les classes d'équivalence associées à cette relation sont des « mesures coniques ». Plus généralement :

DÉFINITION 3. — *On appelle* mesure conique *sur* $\mathcal{V}$ *toute forme linéaire positive* M *sur l'espace vectoriel engendré par les fonctions numériques positivement homogènes sur* $\mathcal{V}$, *continues sur un cône à base abstraite compacte, et nulles hors de ce cône.*

Pour toute M *portée par un cône à base compacte, la résultante éventuelle a de* M *est définie par* $l(a) = \mathrm{M}(l)$ *pour toute forme linéaire continue l.*

Sous des conditions très générales on établit l'équivalence des notions de mesure conique portée par $\mathcal{C}$, et de mesure vectorielle adaptée à $\mathcal{C}$.

THÉORÈME 1. — *Supposons que* $\mathcal{C}$ *possède les propriétés suivantes :*

1° $\mathcal{C}$ *est homéomorphe à un espace métrique séparable complet;*

2° *Tout sous-cône convexe relativement fermé de* $\mathcal{C}$ *a au moins un point extrémal fort* (*voir* référence II);

3° *Dans* $\mathcal{C}$ *muni de son ordre propre, toute suite décroissante* (*et toute suite croissante majorée*) *converge vers un point de* $\mathcal{C}$.

Alors tout point x de $\mathcal{C}$ *est somme d'une suite* (x_n) *d'éléments de* $\mathcal{C}$ *dont chacun est résultante d'une mesure portée par un compact de* $\mathcal{E}$.

Si $\mathcal{C}$ est saillant dans le complété $\tilde{\mathcal{V}}$ de $\mathcal{V}$, on peut dire plus simplement que x est résultante de $\mu = \sum \mu_n$.

Exemple. — Le cas le plus important pratiquement est celui de la classe $\mathcal{D}$ des cônes qui sont limite projective d'une suite de cônes à base compacte métrisable (*voir* référence II).

Pour la démonstration on utilise la méthode de la référence I, et les deux lemmes suivants.

LEMME 1. — *Pour tout* $a \in \mathcal{C}$, *il existe une suite* $(\mathcal{C}_n)$ *de sous-cônes convexes fermés dans* $\mathcal{C}$ *et une suite* (a_n) *d'éléments de* $\mathcal{C}$ *tels que :* 1° *Tout* $\mathcal{C}_n$ *ait une base affine;* 2° $a = \sum a_n$; 3° $\mathcal{C} = \bigcup \mathcal{C}_n$; 4° *Tout* $x \in \mathcal{C}$ *tel que* $x \leqq a_n$ *est dans* $\mathcal{C}_n$.

LEMME 2. — *Soit* E *un espace métrique séparable complet; soit* ε_n *une suite de nombres* > 0 *qui tendent vers zéro. Pour toute suite* $(i_1, \ldots, i_n)$ *d'entiers positifs, soit* $\mu_{i_1,\ldots,i_n}$ *une mesure sur* E *portée par un fermé* $X_{i_1,\ldots,i_n}$ *de diamètre* $\leqq \mathcal{E}_n$. *On suppose que :*

$$X_{i_1,\ldots,i_n,p} \subset X_{i_1,\ldots,i_n} \quad \text{et} \quad \mu_{i_1,\ldots,i_n}(\mathrm{E}) = \sum_p \mu_{i_1,\ldots,i_n,p}.$$

Alors il existe une mesure μ (et une seule) sur E qui est limite des $\mu = \sum \mu_{i_1,\ldots,i_n}$ en ce sens que pour toute fonction numérique bornée et continue φ sur E, $\int \varphi \, d\mu_n \to \int \varphi \, d\mu$.

Unicité. — Soit m une mesure vectorielle adaptée à $\mathcal{C}$. On dit qu'elle est *quasi portée* par $\mathcal{E}$ si $m\left(\complement\omega\right) = 0$ pour tout ouvert ω contenant l'image de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{B}$.

On supposera dans ce qui suit qu'il s'agit de mesures *localisables* (c'est-à-dire que toute mesure non nulle $m' \leq m$ a un support non vide), et *régulières* en ce sens que pour tout ouvert ω, $m(\omega) = \sup m(\mathrm{X})$ pour les fermés $\mathrm{X} \subset \omega$.

Théorème 2. — *Supposons que $\mathcal{C}$ possède les propriétés suivantes :*

1° *Toute suite décroissante d'éléments de $\mathcal{C}$ converge vers un point de $\mathcal{C}$;*

2° *Toute partie totalement ordonnée de $\mathcal{C}$ contient un sous-ensemble dénombrable coinitial;*

3° *Tout élément extrémal de $\mathcal{C}$ est extrémal fort.*

Alors, si $\mathcal{C}$ est réticulé, tout point de $\mathcal{C}$ est résultante d'au plus une mesure vectorielle adaptée à $\mathcal{C}$, localisable, régulière, et quasi portée par $\mathcal{E}$. Inversement, si tout point de $\mathcal{C}$ est résultante d'une telle mesure unique, $\mathcal{C}$ est réticulé.

La démonstration est calquée sur celle de la référence I.

Exemple de tels cônes. — Les cônes à base compacte, et ceux de classe $\mathcal{D}$.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) Les résultats de cette Note ont été exposés en mars 1960 au *Séminaire de la Théorie du potentiel.*

(2) I. G. Choqet, *Séminaire Bourbaki*, n° 139, 1956, II. G. Choquet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2495.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Résolution numérique d'une équation intégrale singulière.* Note (*) de M. **Hubert Oules**, transmise par M. Léopold Escande.

La méthode que nous avons proposée ([1]) pour la résolution numérique des équations intégrales régulières du type de Volterra peut se généraliser aux équations singulières. Nous donnons dans cette Note les formules obtenues dans le cas de l'équation régissant le transfert de chaleur entre un solide et un gaz.

On sait ([2]) que l'étude du transfert de chaleur entre un solide et un gaz sous des conditions bornées et non linéaires se ramène à la résolution de l'équation intégrale singulière :

$$y(t) = \int_0^t \frac{\varphi[y(\tau)]}{\sqrt{t-\tau}}\, d\tau.$$

Nous allons généraliser à ce type d'équations la méthode d'intégration numérique que nous avons proposée pour les équations ordinaires ([1]).

1. *Formule de départ.* — Nous posons

$$y_{0i} = \sum_{j=0}^{i-1} \gamma_{i,j} k_j (y_{00} = 0) \quad (\text{pour } i = 1, 2, \ldots, q), \qquad \text{avec} \quad k_j = \sqrt{h}\,\varphi(y_{0j}).$$

Les paramètres $\gamma_{i,j}$ étant déterminés de telle sorte que $y_{0q} = \bar{y}_1$ soit une approximation aussi bonne que possible de y_1. Pour $q = 4$, on obtient par exemple :

$$\begin{array}{lll}
\gamma_{10} = 3{,}0000\,0000; & \gamma_{20} = 1{,}3258\,2623; & \gamma_{21} = 0{,}6741\,7378; \\
\gamma_{30} = -0{,}7072\,2304; & \gamma_{31} = -1{,}3281\,3889; & \gamma_{32} = 3{,}0353\,6193; \\
\gamma_{40} = 0{,}0029\,5047; & \gamma_{41} = -0{,}0486\,7279; & \gamma_{42} = 1{,}2418\,8876; \\
\gamma_{43} = 0{,}8038\,3361. & &
\end{array}$$

2. *Calcul des points suivants.* — Nous désignons dans ce qui suit par φ_i et $\varphi_{i,j}$ les expressions $\varphi(\bar{y}_i)$ et $\varphi_j/\sqrt{t_i - t_j}$.

Les formules itératives permettant de calculer les points successifs sont :

$$\begin{aligned}
\bar{y}_2 &= \sqrt{h}(0{,}1320\,5967\varphi_0 + 1{,}6214\,9875\varphi_1 + 1{,}0748\,6870\varphi_2),\\
\bar{y}_3 &= \sqrt{h}(0{,}0976\,5231\varphi_0 + 1{,}1472\,1504\varphi_1 + 0{,}8767\,1460\varphi_2 + 1{,}3425\,1967\varphi_3),\\
\bar{y}_4 &= \sqrt{h}(0{,}0628\,0146\varphi_0 + 1{,}3338\,7079\varphi_1 - 0{,}6450\,8781\varphi_2\\
&\qquad + 2{,}3706\,9074\varphi_3 + 0{,}8777\,2482\varphi_4),\\
\bar{y}_5 &= \sqrt{h}(0{,}0512\,2550\varphi_0 + 1{,}2962\,1178\varphi_1 - 1{,}0654\,9318\varphi_2 + 2{,}3605\,1377\varphi_3\\
&\qquad + 0{,}4880\,3730\varphi_4 + 1{,}3416\,4079\varphi_5).
\end{aligned}$$

Arrivés à $\bar{y}_{3p-1}$ ($p \geqq 2$), les formules deviennent :

$$\begin{aligned}
\bar{y}_{3p} &= F_{3p,3p-3} + \sqrt{h}(0{,}0976\,5231\varphi_{3p-3} + 1{,}1472\,1504\varphi_{3p-2}\\
&\qquad + 0{,}8767\,1460\varphi_{3p-1} + 1{,}3425\,1967\varphi_{3p}),\\
\bar{y}_{3p+1} &= F_{3p+1,3p-3} + \sqrt{h}(0{,}0628\,0146\varphi_{3p-3} + 1{,}3338\,7079\varphi_{3p-2} - 0{,}6450\,8781\varphi_{3p-1}\\
&\qquad + 2{,}3706\,9074\varphi_{3p} - 0{,}8777\,2482\varphi_{3p+1}),\\
\bar{y}_{2p+2} &= F_{3p+2,3p-3} + \sqrt{h}(0{,}0512\,2550\varphi_{3p-3} + 1{,}2962\,1178\varphi_{3p-2} - 1{,}0654\,9318\varphi_{3p-1}\\
&\qquad + 2{,}3605\,1377\varphi_{3p} + 0{,}4880\,3730\varphi_{3p+1} + 1{,}3416\,4079\varphi_{3p+2}),
\end{aligned}$$

avec

$$F_{m,3l} = \sqrt{h}\sum_{j=0}^{l-1}\left(A^{(0)}_{m,3j}\varphi_{m,3j} + A^{(1)}_{m,3j+1}\varphi_{m,3j+1} + A^{(2)}_{m,3j+2}\varphi_{m,3j+2} + A^{(3)}_{m,3j+3}\varphi_{m,3j+3}\right),$$

les $A^{(l)}_{m,k}$ étant les solutions du système :

$$\left\{\begin{array}{l}
A^{(0)}_{m,3j} + A^{(1)}_{m,3j+1} + A^{(2)}_{m,3j+2} + A^{(3)}_{m,3j+3} = 2\left(\sqrt{m-3j} - \sqrt{m-3j-3}\right),\\
A^{(1)}_{m,3j+1} + \sqrt{2}A^{(2)}_{m,3j+2} + \sqrt{3}A^{(3)}_{m,3j+3} = (m-3j)\left[\operatorname{Arc\,tg}\sqrt{\dfrac{3}{m-3j-3}} - \dfrac{\sqrt{3(m-3j-3)}}{m-3j}\right],\\
A^{(1)}_{m,3j+1} + 2A^{(2)}_{m,3j+2} + 3A^{(3)}_{m,3j+3} = \dfrac{4}{3}\left[(m-3j)\sqrt{m-3j} - \left(m+\dfrac{3}{2}-3j\right)\sqrt{m-3j-3}\right],\\
A^{(1)}_{m,3j+1} + 2\sqrt{2}A^{(2)}_{m,3j+2} + 3\sqrt{3}A^{(3)}_{m,3j+3} = \dfrac{3}{4}\left[(m-3j)^2\operatorname{Arc\,tg}\sqrt{\dfrac{3}{m-3j-3}}\right.\\
\qquad\qquad\left. - (m-3j+2)\sqrt{3(m-3j-3)}\right].
\end{array}\right.$$

On a naturellement la formule de récurrence

$$A^{(l)}_{m+3,\,3j+1} = A^{(l)}_{m,3j-3+1}.$$

3. *Application numérique :*

$$y(t) = \int_0^t \frac{1-y(\tau)}{\sqrt{\pi(t-\tau)}}\,d\tau.$$

On trouvera dans le tableau suivant les valeurs exactes de y, puis les erreurs obtenues en appliquant les formules que nous venons de donner.

t.	y_{ex}.	$10^5\,\Delta y$.	t.	y_{ex}.	$10^5\,\Delta y$.
0,1	0,276 42	−81	1,1	0,585 39	3
0,2	0,356 21	31	1,2	0,597 15	3
0,3	0,407 98	13	1,3	0,607 89	2
0,4	0,446 39	16	1,4	0,617 74	2
0,5	0,476 84	15	1,5	0,626 83	3
0,6	0,501 98	4	1,6	0,635 27	2
0,7	0,523 30	7	1,7	0,643 12	2
0,8	0,541 75	7	1,8	0,650 45	3
0,9	0,557 98	3	1,9	0,657 33	2
1,0	0,572 42	3	2,0	0,663 80	1

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) M. Laudet et H. Oules, *Sur l'intégration numérique des équations intégrales de Volterra*, Symposium, Centre Intern. Prov. de Calc., 1960.

(2) W. R. Mann et F. Wolf, *Quart. Appl. Math.*, **9**, 1951, p. 163-184.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur un mécanisme du frottement de glissement, complémentaire de celui de l'adhésion.* Note (*) de M. **Robert Courtel**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a mis en évidence, par des expériences simples suivies d'examen des surfaces par interférométrie ou en contraste interférentiel Nomarski, le bourrelet frontal qui se forme au cours du déplacement préliminaire ou en fin de glissement. Le rôle de ce bourrelet dans le processus du frottement de glissement est sommairement analysé.

1. Récemment, l'auteur [1] a eu l'occasion d'attirer l'attention sur le rôle probable du bourrelet frontal dans l'entretien d'oscillations de compression dans une tige frottant par son extrémité arrondie contre une surface plane.

Pour essayer de déterminer le mode de formation de ce bourrelet, on a procédé à l'expérience très simple consistant à rendre libre la platine d'un microduromètre d'un type ancien, et à la solliciter horizontalement avec une force connue T pendant que l'échantillon est pressé verticalement avec la force N par une bille d'acier de diamètre 1 mm montée à la place du diamant.

La figure 1 représente le résultat d'une telle expérience, effectuée sur du laiton α polycristallin recuit, poli électrolytiquement. Les conditions d'obtention des quatre empreintes visibles sur la figure étaient les suivantes :

1 *a* représente une empreinte ordinaire ($T = 0$), sous la charge $N = 75$ g, 1 *b* et 1 *c* sont des traces de « déplacements préliminaires » sous $N = 75$ g, correspondant respectivement aux tractions $T = 13$ g et $T = 18$ g (noter que le glissement global avait lieu pour $T = 20$ g environ); 1 *d* représente, à titre de comparaison, le déplacement préliminaire observé pour une charge de $N = 30$ g lorsque T/N a la même valeur que dans le cas 1 *b*.

Sur la figure 1, comme sur la figure 2 (qui représente une vue à plus fort grossissement du cas 1 *b*), les bourrelets formés sont bien visibles, du côté des empreintes qui correspond à la sollicitation (*en haut* pour 1*b*, 1*c*, 1*d*, *à droite* pour 2). La répartition des lignes de glissement autour des empreintes est très caractéristique de la distribution des contraintes.

Dans les conditions d'adhésion limitée réalisées (surfaces propres sans précautions spéciales, atmosphère ambiante ordinaire), la hauteur du bourrelet formé au cours du déplacement préliminaire est faible, et ce phénomène ne doit d'être visible, qu'à l'emploi du dispositif de contraste interférentiel de Nomarski pour l'examen des surfaces. On a trouvé, par une méthode interférentielle, des hauteurs de 0,02 et 0,04 μ respectivement pour les conditions analogues à 1 *b* et 1 *c* transposées sur de l'acier inoxydable au chrome, poli mécaniquement, qui manifeste moins d'anisotropie que le laiton α et donne des résultats plus réguliers malgré la structure moins

homogène du matériau. Pour la fin d'une trace de glissement sur l'inox sous la même charge, on a trouvé 0,50 μ, pour une largeur de trace de 45 μ, et une profondeur du sillon de l'ordre de 0,15 μ par rapport au niveau initial.

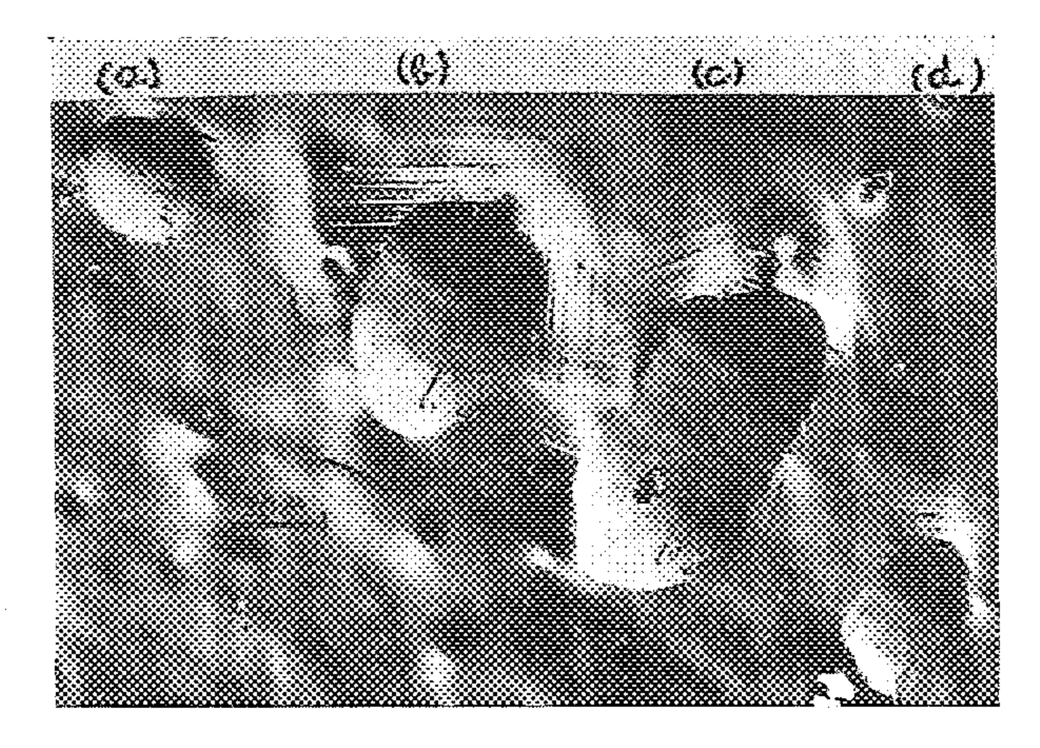


Fig. 1. — (× 75).

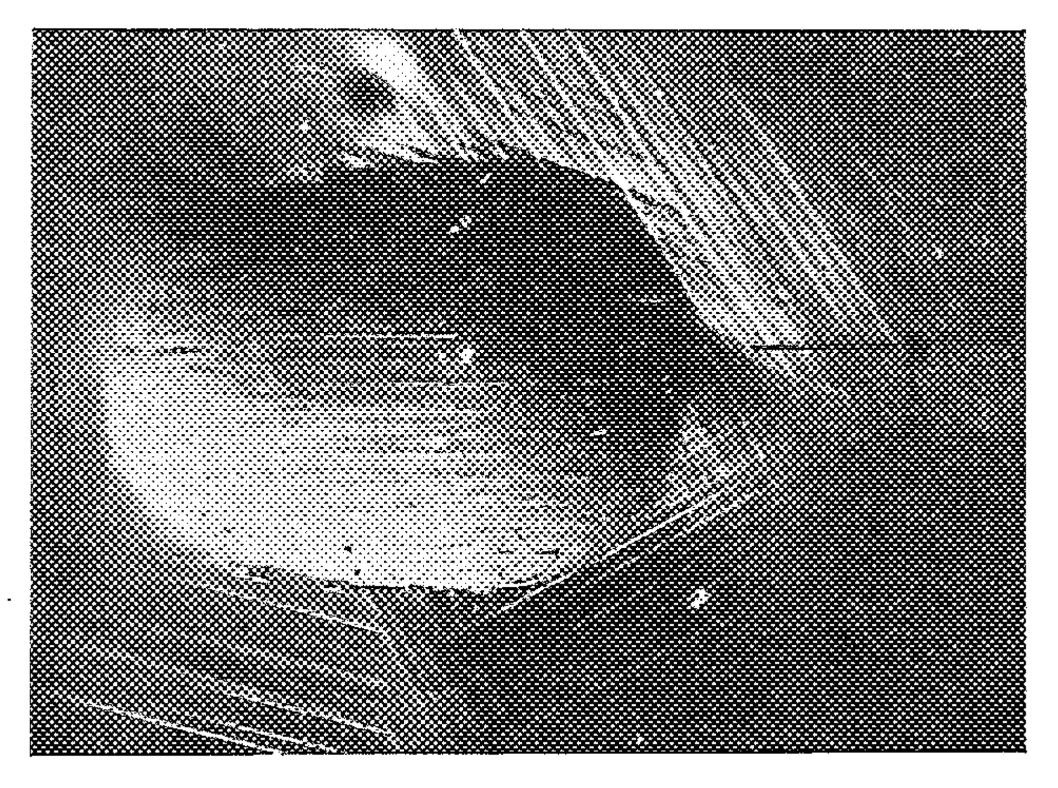


Fig. 2. — (× 160).

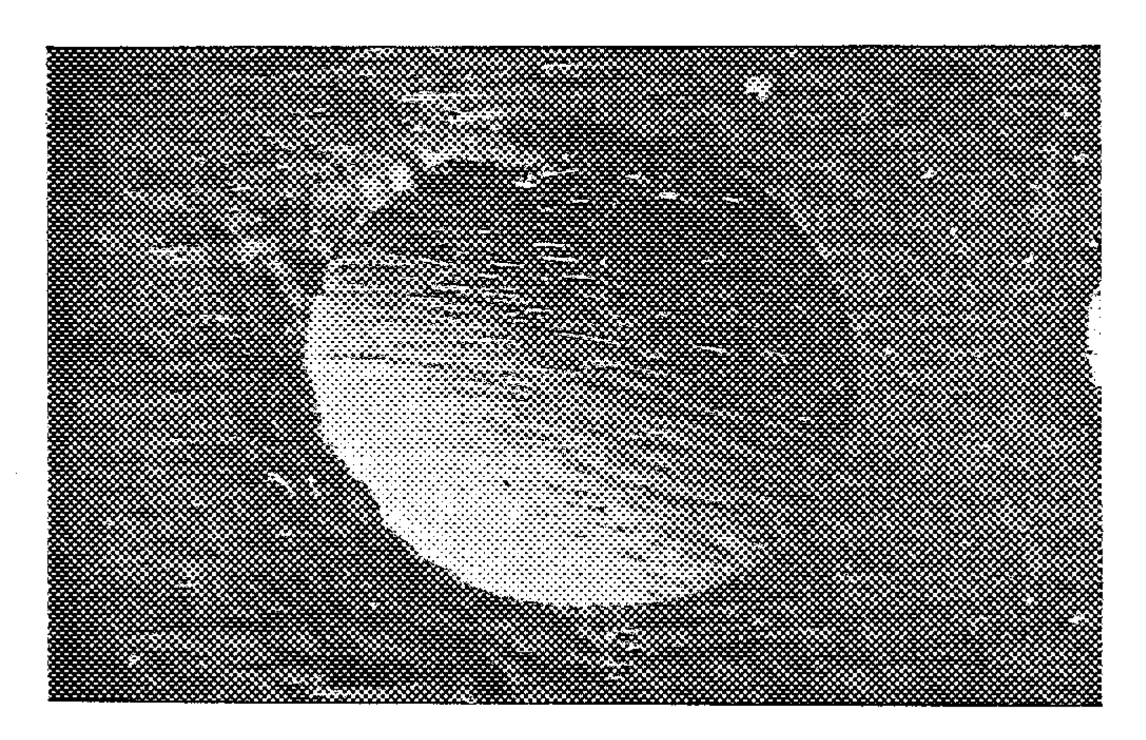


Fig. 3. — (× 160).

2. Bien que sommaires, ces expériences indiquent nettement que la résistance au glissement au départ traduit, non seulement le mécanisme permanent d'adhésion et de rupture des jonctions (qui ne joue pleinement qu'entre surfaces fraîchement formées), mais encore la formation progressive de l'obstacle frontal « statique » qui en est la conséquence et l'accompagnement naturels.

Si l'on doit en juger par l'effet constaté en fin de course de frottement, la formation de cette barrière permanente devant le frotteur s'achève seulement au cours du mouvement effectif de glissement. Le mécanisme de ce dernier processus est à élucider sur la base de nouvelles observations, dans des conditions expérimentales excluant, dans la mesure du possible, une intervention des couches d'oxyde susceptible de masquer les efforts de l'adhésion.

Dans tous les cas, le frotteur — ou plus simplement une de ses aspérités — outre la tâche primordiale de cisailler les jonctions formées, se trouve avoir celles de labourer cette butte frontale (« plowing » de Bowden et Tabor), de la faire écouler sous la pression qu'il exerce (action analogue au massage), ou de la franchir en se soulevant [conformément à la théorie des premiers expérimentateurs comme Amontons (1699)], en se déformant [Coulomb (1785) comparait la déformation élastique des fibres du bois au cours du frottement à celle des poils de deux brosses], en se raccourcissant éventuellement (c'est l'un des cas décrits par l'auteur dans la Note précitée), ou en faisant un peu tout cela à la fois.

A titre d'illustration de ces mécanismes, les figures 2 et 3 montrent l'analogie qui existe entre deux cas bien distincts rencontrés dans nos études : un déplacement préliminaire d'une part (*fig.* 2), une trace de broutement laissée par la même bille d'acier sur de l'inox lorsqu'elle passe à la vitesse de 24 cm/s, d'autre part (*fig.* 3). On voit sur la figure 3 (*à gauche*), la trace du bourrelet, dû à l'arc-boutement de la tige portant la bille, qui est cisaillé par celle-ci à sa sortie de l'empreinte. Ces traces sont tout à fait semblables à celles que Freitag [2] a obtenues en faisant glisser à 150 m/s une bille d'acier sur du cuivre.

3. L'intervention du bourrelet frontal dans le processus du frottement de glissement, sec ou lubrifié est justifiée dans tous les cas où les aires de contact réel et apparent sont comparables. Nous donnerons ultérieurement des exemples de son application à la solution de divers problèmes.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) R. Courtel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1758.

(2) E. M. Freitag, cité par F. P. Bowden, *Friction and Wear*, Detroit, 1957, p. 88.

(*Centre Technique d'Analyse des Surfaces de Frottement, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RELATIVITÉ. — *Sur les discontinuités du tenseur de courbure en théorie d'Einstein-Schrödinger.* Note (*) de M. **Jean Vaillant**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Expression tensorielle du tenseur des discontinuités du tenseur de courbure sur une caractéristique de M. Lichnerowicz. — 2. Relations invariantes sur les discontinuités des dérivées secondes des coefficients du tenseur fondamental à la traversée des caractéristiques. — 3. Équations liant les discontinuités des dérivées secondes des coefficients de la connexion. — 4. Propagation des discontinuités du tenseur de courbure sur une caractéristique $\gamma^{\alpha\beta}\,\partial_\alpha f\,\partial_\beta f = 0$ de Mme Maurer-Tison.

On utilisera les notations de M. Lichnerowicz [1] et aussi les notations et les résultats d'un travail précédent [2].

1. On vérifie dans les coordonnées locales envisagées précédemment que le tenseur $[P_{\alpha\beta,\lambda\mu}]$ sur une caractéristique de M. Lichnerowicz peut se mettre sous la forme

$$[P_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = \frac{1}{2} K\, l_\alpha l_\beta \eta^{\gamma\rho\sigma\tau} l_\gamma k_{\sigma\tau}(l_\lambda h_{\mu\rho} - l_\mu h_{\lambda\rho}). \tag{1}$$

K étant un scalaire et

$$\eta^{\gamma\rho\sigma\tau} = -\frac{1}{\sqrt{|h|}}\varepsilon^{\gamma\rho\sigma\tau} = -\frac{1}{\sqrt{\frac{g^2}{|l|}}}\varepsilon^{\gamma\rho\sigma\tau}. \tag{2}$$

2. Comme l'on connaît maintenant les discontinuités des dérivées premières de la connexion, en dérivant l'équation de liaison, on obtient l'équation

$$a_{\lambda\mu} = u^\sigma_{\lambda 0} g_{\sigma\mu} + u^\sigma_{0\mu} g_{\lambda\sigma} \tag{3}$$

qui permet de déterminer les discontinuités $[\partial_{\rho\sigma} g_{\lambda\mu}] = a_{\lambda\mu} l_\rho l_\gamma$ des dérivées secondes des coefficients du tenseur fondamental.

On trouve alors que les $a_{\lambda\mu}$ satisfont aux relations suivantes :

1° Sur une caractéristique de M. Lichnerowicz $g^{\alpha\beta}\,\partial_\alpha f\,\partial_\beta f = 0$:

$$l^\alpha a_{(\alpha\beta)} = \frac{a}{2} l_\beta, \tag{4}$$

avec

$$a = l^{\alpha\beta} a_{(\alpha\beta)} + \frac{2k}{g}(k^{\lambda\mu} a_{[\lambda\mu]} - g^{\lambda\mu} a_{\lambda\mu}). \tag{5}$$

2° Sur une caractéristique de Mme Maurer-Tison satisfaisant à $\gamma^{\alpha\beta}\partial_\alpha f\partial_\beta f = 0$ et en posant $\gamma^\alpha = \gamma^{\alpha\tau} l_\tau$:

$$\gamma^\alpha\left(a_{(\alpha\beta)} + \frac{2k}{g} k^{\sigma\rho}\gamma_{\sigma\alpha} a_{\rho\beta}\right) = \frac{a}{2} l_\beta, \tag{6}$$

avec

$$a = l^{\lambda\mu} a_{(\lambda\mu)}\left(\frac{2h - g - 2k}{g}\right) + 2m^{\lambda\mu} a_{[\lambda\mu]}\left(\frac{h-k}{g}\right). \tag{7}$$

3° Sur une caractéristique de Mme Maurer-Tison satisfaisant à $h^{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta = 0$:

$$h^\alpha a = \frac{a}{2} h_\beta, \tag{8}$$

avec

$$a = g^{\lambda\mu} a_{\lambda\mu}. \tag{9}$$

Dans chacun des cas on a exprimé que le vecteur de longueur nulle l^α ou h^α ou γ^α de la métrique correspondante est vecteur propre d'une matrice formée avec les $a_{\alpha\beta}$. On vérifie que les relations obtenues sont invariantes pour les changements de coordonnées admissibles. Les résultats sont modifiés sans difficulté si l'on remplace les métriques considérées par des métriques proportionnelles ou si $k = 0$. On pourra comparer à la relation analogue de la relativité générale [3].

3. En dérivant une nouvelle fois les équations d'Einstein et en tenant compte des relations d'une Note précédente [2] et de l'équation (3) on obtient les équations liant les $[\partial_{00} L^\alpha_{\beta\gamma}] = V^\alpha_{\beta\gamma}$ significatifs. Les calculs sont faits avec une notation de congruence modulo les combinaisons linéaires des $u^\alpha_{\beta\gamma}$ et aussi des dérivées sur l'hypersurface $\partial_i u^\alpha_{00}$ des u^α_{00} non significatifs qui peuvent disparaître par un changement de coordonnées convenables,

$$\begin{cases} V^0_{ij} \sim -\partial_h u^h_{ij} + \partial_j u^0_{i0} + \partial_i u^0_{0j}, \\ V^i_{0i} \sim V^i_{i0} \sim 0, \\ V^0_{0i} \sim V^j_{ij} - \partial_h u^h_{0i} - \partial_h u^h_{i0}, \\ V^0_{i0} \sim V^j_{ji} - \partial_h u^h_{0i} - \partial_h u^h_{i0}, \\ V^0_{0k} g_{0j} + V^h_{0k} g_{hj} + V^h_{kj} g_{0h} \sim g_{0h} \partial_k u^h_{0j} + g_{00} (\partial_h u^h_{kj} - \partial_j u^0_{k0}), \\ V^0_{k0} g_{i0} + V^h_{k0} g_{ij} + V^h_{ik} g_{h0} \sim g_{h0} \partial_k u^h_{i0} + g_{00} (\partial_h u^h_{ik} - \partial_i u^0_{0k}), \\ V^h_{0k} g_{h0} + V^h_{k0} g_{0h} + g_{00} V^0_{0k} + g_{00} V^0_{k0} \sim 0; \end{cases} \tag{10}$$

$$V^h_{ik} g_{hj} + V^h_{kj} g_{ih} \sim g_{hj} \partial_k u^h_{i0} + g_{ih} \partial_k u^h_{0j} + g_{0j} (\partial_h u^h_{ik} - \partial_i u^0_{0k}) + g_{i0} (\partial_h u^h_{kj} - \partial_j u^0_{k0}). \tag{11}$$

4. La résolution de ce système peut entraîner des conditions de possibilités portant sur les dérivées des $u^\alpha_{\beta\gamma}$ significatifs. Sur une caractéristique de Mme Maurer-Tison $\gamma^{00} = 0$, on trouve que celles-ci ne peuvent provenir que de l'équation (11). En utilisant les coordonnées locales déjà envisagées, on trouve les conditions

$$\gamma^\rho \partial_\rho u^\alpha_{\beta i} \sim 0. \tag{12}$$

On a, en utilisant le tenseur de courbure :

$$\gamma^\rho \nabla_\rho [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] \sim 0, \tag{13}$$

la congruence pouvant aussi se lire modulo les combinaisons linéaires des coefficients $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et de termes non significatifs.

Il en résulte que si $[P^\alpha{}_{\beta\gamma\delta}]$ s'annule en un point x de la surface de discontinuités, il s'annule tout le long de la géodésique isotrope issue de x et située sur S, la métrique choisie étant $\gamma^{\alpha\beta}$ ou une métrique proportionnelle.

En adjoignant aux conditions d'Einstein la condition de M. Lichnerowicz :

$$\partial_\alpha(\sqrt{|g|}\,\gamma^{\alpha\beta}S_\beta) = 0 \tag{14}$$

et en étendant la congruence aux discontinuités $z_\gamma = [\partial_0 S_\gamma]$, on trouve aussi que

$$\gamma^{\alpha}\nabla_\alpha[\nabla_\beta S_\gamma] \sim 0, \tag{15}$$

ce qui entraîne des conséquences analogues à (13).

Soit Σ une hypersurface non caractéristique coupant S ($x^0 = 0$) selon une 2-surface U non formée de géodésiques isotropes. Donnons-nous sur Σ des données de Cauchy telles qu'à la traversée de S on ait des discontinuités $[\partial_{00}g_{\alpha\beta}]_U = (a_{\alpha\beta})_U$ et $[\partial_0 S_0]_U = (z_0)_U$ [les $(a_{\alpha\beta})_U$ étant en particulier astreints à la condition (6)].

Cela revient à se donner aux points de U le tenseur $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et le tenseur $[\nabla_\beta S_\gamma]$. Aux données de Cauchy envisagées correspond une solution des équations d'Einstein et une seule (sous réserve de l'analycité des données) dont le tenseur de courbure admet à la traversée de S une discontinuité $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et dont les dérivées du vecteur de courbure admettent les discontinuités $[\nabla_\beta S_\gamma]$ à la traversée de S. Les tenseurs $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et $[\nabla_\beta S_\gamma]$ sont nécessairement les solutions de (13) et (15) correspondant aux données initiales $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]_U$ et $[\nabla_\beta S_\gamma]_U$. L'utilisation d'une congruence ne permet cependant pas de résoudre explicitement les équations (13) et (15).

En résumé, $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et $[\nabla_\beta S_\gamma]$ se propagent par ondes le long des géodésiques isotropes de la métrique $\gamma^{\alpha\beta}$ ou d'une métrique proportionnelle. Il est remarquable que cette circonstance simple se produise pour la métrique qui détermine le domaine d'influence.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, 1954.

(2) J. VAILLANT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 231 [on supprimera l'équation (13) qui provient d'une erreur matérelle].

(3) A. LICHNEROWICZ, *Ondes et radiations électromagnétiques et gravitationnelles en Relativité générale*, Nicola Zanichelli, Bologna, 1960.

RELATIVITÉ. — *Étude du schéma fluide parfait en théorie unitaire de Jordan-Thiry.* Note (*) de M. **Pierre Pigeaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude, dans V_5 munie de sa métrique conforme, des équations de conservation du schéma matière pure généralisé suggère quelles doivent être les conditions à imposer à un tenseur $\theta_{\alpha\beta}$ pour que celui-ci puisse représenter correctement un schéma fluide parfait généralisé.

Dans une précédente Note [1] nous avons étudié le schéma matière pure en théorie pentadimensionnelle. Pour obtenir des équations de mouvement correctes on doit supposer que le tenseur $\theta_{\alpha\beta}$ définit un indice $\xi^{1/2}$ dans V_5, soit

$$(1)\qquad \theta_{\alpha\beta} = r v_\alpha v_\beta - k\gamma_{\alpha\beta}, \qquad dk = r\,d\left(\mathrm{Log}\,\xi^{\frac{1}{2}}\right), \qquad r = \frac{\chi_0 \rho \xi}{1+\dfrac{h^2}{\xi^3}}.$$

Les équations de conservation s'interprètent en métrique conforme de V_5 (les éléments relatifs à cette métrique sont étoilés) :

$$(2)\qquad D_\alpha\left(r v^\alpha v_\beta - k\gamma^\alpha_\beta\right) \equiv \xi^{\frac{5}{2}}\overset{*}{D}_\alpha\left(r\xi^{-\frac{5}{2}}\overset{*}{v}{}^\alpha \overset{*}{v}_\beta\right) = 0.$$

Nous substituons ainsi au tenseur $\theta_{\alpha\beta}$ un tenseur $\overset{*}{X}_{\alpha\beta} = r\xi^{-5/2}\overset{*}{v}_\alpha \overset{*}{v}_\beta$ conservatif en métrique conforme de V_5. Les conditions de conservation relatives à ce tenseur sont équivalentes aux conditions $D_\alpha \theta^\alpha_\beta = 0$ écrites en métrique naturelle de V_5. Les conditions $\overset{*}{D}_\alpha \overset{*}{X}{}^\alpha_\beta = 0$ donnent lieu en coordonnées adaptées, aux équations de mouvement :

$$(3)\qquad \frac{d}{dt}\left(\overset{*}{X}{}^4_A\sqrt{\gamma^*}\right) = \frac{1}{2}\partial_A \overset{*}{\gamma}_{\alpha\beta}\left(\overset{*}{X}{}^{\alpha\beta}\sqrt{\gamma^*}\right) \qquad (A = 1, 2, 3;\ \alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, 4).$$

La densité tensorielle $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}\sqrt{\gamma^*}$ intervient de façon essentielle dans l'élaboration des équations de mouvement; dans l'hypothèse d'un schéma gravitationnel pur ($v_0 = h = 0$) il vient

$$\overset{*}{X}{}^{0\alpha}\sqrt{\gamma^*} = 0, \qquad \overset{*}{X}{}^{ij}\sqrt{\gamma^*} = \chi_0 \rho \overset{*}{u}{}^i \overset{*}{u}{}^j\sqrt{-g^*} \qquad \left(\sqrt{\gamma^*} = \xi^{\frac{3}{2}}\sqrt{-g^*}\right);$$
$$\overset{*}{\gamma}_{ij} = \overset{*}{g}_{ij} \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4);$$

$\overset{*}{u}$ est le vecteur unitaire (en métrique conforme de Mme Hennequin) tangent à la ligne spatiotemporelle projection. Les équations de mouvement se réduisent exactement aux équations de la Relativité [2].

Essayons maintenant de déterminer un tenseur $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}$ représentant convenablement un schéma fluide parfait. La densité tensorielle associée $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}\sqrt{\gamma^*}$ doit être choisie de façon à ce que, en l'absence de charges, il y ait coïncidence avec la densité tensorielle relativiste, soit

$$(4)\qquad \overset{*}{X}_{\alpha\beta}\sqrt{\gamma^*} = \chi_0\left[\left(\rho + \frac{p}{c^2}\right)\overset{*}{v}_\alpha \overset{*}{v}_\beta - \frac{p}{c^2}\overset{*}{\gamma}_{\alpha\beta}\right]\sqrt{-g^*}.$$

Les équations de mouvement s'écrivent alors sous la forme remarquable :

(5) $$\frac{d}{dt}\left\{\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\overset{*}{u}^4\overset{*}{u}_A\sqrt{-\overset{*}{g}}\right\}=\frac{1}{2}\partial_A\overset{*}{g}_{ij}\left\{\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\overset{*}{u}^i\overset{*}{u}^j-\frac{p}{c^2}\overset{*}{g}^{ij}\right\}\sqrt{-\overset{*}{g}}+\frac{1}{c^2}\xi^{\frac{3}{2}}\partial_A\left(p\xi^{-\frac{3}{2}}\sqrt{-\overset{*}{g}}\right),$$

où la seule différence avec les équations relativistes réside dans l'intervention au dernier terme de la racine carrée du pouvoir diélectrique.

Dans le cas général d'un schéma unitaire ($h\neq 0$) le tenseur $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}$ définit un indice F^* dans V_5 munie de sa métrique conforme, il vient

(6) $$\overset{*}{X}_{\alpha\beta}=\frac{\chi_0}{1+\frac{h^2}{F^{*2}\xi^3}}\left[\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\overset{*}{v}_\alpha\overset{*}{v}_\beta-\frac{p}{c^2}\overset{*}{\gamma}_{\alpha\beta}\right]\xi^{-\frac{3}{2}},$$

(7) $$d(\mathrm{Log}\,F^*)=\frac{\xi^{\frac{3}{2}}+\frac{h^2}{F^{*2}\xi^{\frac{3}{2}}}}{\rho c^2+p}\,d\left[\frac{p}{\xi^{\frac{3}{2}}+\frac{h^2}{F^{*2}\xi^{\frac{3}{2}}}}\right].$$

Remarquons le développement limité de F^* :

$$F^*=1+\int_{p_0}^{p}\frac{dp}{\rho c^2}+O\left(\frac{1}{c^4}\right);$$

l'influence du pouvoir diélectrique relève d'une seconde approximation.

Le problème qui se pose maintenant est le suivant : déterminer en métrique naturelle de V_5 un tenseur conservatif $\theta_{\alpha\beta}$ équivalent au tenseur $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}$ au point de vue conditions de conservation.

Nous savons, d'une part, que ce tenseur doit définir sur V_5 munie de sa métrique naturelle un indice $F=F^*\xi^{1/2}$; d'autre part, ce tenseur doit être de la forme

(8) $$\theta_{\alpha\beta}=r'v_\alpha v_\beta-k'\gamma_{\alpha\beta},\qquad \text{avec}\quad r'=\frac{\chi_0\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\xi}{1+\frac{h^2}{F^{*2}\xi^3}}.$$

Le scalaire k' se trouve ainsi déterminé par la relation différentielle :

(9) $$\frac{dk'}{r'}=d\left(\mathrm{Log}\,F^*\xi^{\frac{1}{2}}\right),$$

c'est-à-dire

(9') $$dk'=\frac{\chi_0\rho}{1+\frac{h^2}{F^{*2}\xi^3}}\frac{d\xi}{2}+\frac{\chi_0}{c^2}\left\{\xi\,dp'+p'\xi^{\frac{5}{2}}\,d\left(\xi^{-\frac{3}{2}}\right)+\frac{p'}{2}d\xi\right\},$$

où l'on a posé

$$p'=\frac{p}{1+\frac{h^2}{F^{*2}\xi^3}}.$$

Finalement,

$$(9'') \qquad dk' = \frac{\chi_0 \rho}{1 + \frac{h^2}{F^{*2}\xi^3}} \frac{d\xi}{2} + \frac{\chi_0}{c^2}\xi^2 d\left(\frac{p'}{\xi}\right).$$

Remarquons la forme simple sous laquelle s'écrit la différentielle; si $p = 0$, $h = 0$, nous retrouvons la relation caractérisant le schéma matière pure non chargé en théorie unitaire, soit

$$dk = \chi_0 \rho \frac{d\xi}{2}.$$

On vérifie aisément la relation

$$(10) \qquad D_\alpha(r' \rho^\alpha \rho_\beta - k' \gamma^\alpha_\beta) \equiv \xi^{\frac{3}{2}} \overset{*}{D}_\alpha \overset{*}{X}^\alpha_\beta = 0,$$

où $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}$ est défini par (6); cette relation (10) généralise (2) au cas d'un schéma fluide parfait pentadimensionnel.

Signalons par ailleurs que l'équation de continuité résultant des conditions ci-dessus exprime la conservation, le long d'une ligne de courant de V_4, de la quantité

$$n' = \frac{r' \rho^4 \sqrt{\gamma}}{F^* \xi^{\frac{1}{2}}} = \chi_0 \frac{m^*}{\sqrt{1 + \frac{h^2}{F^{*2}\xi^3}}} \left[1 + O\left(\frac{1}{c^4}\right)\right] \qquad \left(m^* = \rho \frac{dt}{ds^*} \sqrt{-g^*}\right).$$

La densité énergétique m^* apparaît ainsi comme la densité la plus conservative associée au schéma fluide parfait généralisé, ceci constitue une extension en théorie unitaire d'un résultat classique en Relativité (²).

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(¹) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1731.

(²) F. HENNEQUIN, *Étude mathématique des approximations en Relativité générale et en théorie unitaire de Jordan-Thiry* (*Thèse*, Iʳᵉ partie, chap. II, § 6-7).

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Incrément paramétrique d'un système expérimental.* Note de M. **Paul Renaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les propriétés d'un schéma complexe Σ permettent d'établir des liaisons précises entre des systèmes expérimentaux distincts appartenant au domaine bien défini Δ_1 ou au domaine incomplètement défini Δ_2. Elles se présentent comme des différentielles des systèmes.

Un très grand nombre de découvertes récentes expérimentales se groupent [1] autour d'un schéma complexe Σ, dans lequel on compare les évolutions de deux systèmes expérimentaux $S_E^1(t)$ et $S_E^2(t)$, liés entre eux par une transformation T de l'espace-temps. Ils sont reliés à une représentation abstraite S_p, qui les définit, par deux transformations T_1 et T_2 appartenant au type de celles qui relient les systèmes expérimentaux aux systèmes physiques abstraits qui les représentent [2].

Ces découvertes mettent en évidence : 1° une différence $D(t)$ qui apparaît au cours du temps entre $S_E^1(t)$ et $S_E^2(t)$; 2° une différence « causale » D_0, entre les définitions de $S_E^1(0)$ et $S_E^2(0)$; 3° une relation biunivoque du type $D(t) = f(D_0, t)$.

Le schéma Σ comporte douze constituants, presque tous complexes, à savoir : $S_1(0)$, $S_2(0)$, $S_1(t)$, $S_2(t)$, T, T_1, T_2, t, $S_p(0)$, $S_p(t)$, D_0, $D(t)$. Une erreur sur la définition expérimentale de l'un d'entre eux peut faire avorter la découverte qui reste un fait exceptionnel.

La modification, entraînée par la découverte, pour nos représentations S_p s'exprime en ajoutant à S_p les symboles D_0, $D(t)$ et la relation de causalité : $D(t) = f(D_0, t)$. Cet ensemble complexe n'est pas seulement constitué par les accroissements de deux grandeurs isolées.

C'est un ensemble paramétrique coordonné que nous appellerons l'incrément paramétrique de S_p. Il n'existe que si $D(t)$ existe, si sa cause D_0 est isolée et si leur relation est biunivoque. Cette dernière condition élimine des paramètres surabondants du type $(D'_0 + D''_0 = D_0)$.

Expérimentalement, il existe beaucoup de paramètres D_0 qui modifient l'apparence de S_E sans modifier son fonctionnement pour lequel on définit S_p. Ce sont des paramètres indifférents auxquels ne correspondent pas de $D(t)$ utiles. On les écarte quand on élabore S_p mais on les signale car ils complètent S_p.

L'évolution d'un système expérimental S_E présente souvent des modifications dont la cause nous échappe. La représentation correspondante S_p doit varier aussi, mais nous ne savons pas la préciser. $D(t)$ existe et D_0 est inconnue. Ces cas sont nombreux en Biologie.

Quand l'incrément paramétrique est déterminé, nous pouvons prévoir l'évolution de S_E connaissant D_0. Ce nouveau paramètre de S_p fournit les représentations de S_E^1 ou S_E^2 suivant qu'il est égal à zéro ou à D_0.

Constructibilité schématisable. — Soient deux expérimentateurs E_1 et E_2 chargés de construire chacun un système S_E^1 et S_E^2 présentant un ensemble de propriétés communes, soient $P_1, \ldots, P_i$ définies avec précision par des expériences préalables. On a également réalisé une description S_p, abstraite définie par des croquis cotés. Il existe deux cas possibles qui constitueront *deux hypothèses* H_1 et H_2. 1° On peut élaborer S_p qui suffit à E_1 et à E_2 pour réaliser S_E^1 et S_E^2. 2° On ne sait pas réaliser S_p capable de définir S_E avec une précision acceptable. Les conditions d'existence de S_p dépendent du choix de S_E^1 et de $P_1, \ldots, P_i$, elles définissent deux domaines Δ_1 et Δ_2. Dans l'hypothèse H_1, le système expérimental S_E est considéré comme défini par S_p dont le nombre de paramètres est fini, il appartient au domaine Δ_1. Dans l'hypothèse H_2, le système S_E est mal défini, mais ses incréments peuvent être bien définis. Dans le cas H_1, on peut ajouter ou retrancher un ou plusieurs incréments paramétriques en surajoutant ou retranchant à S_p des paramètres D_0. Dans le cas H_2 on peut déterminer $D(t)$ et D_0 sans connaître complètement S_p. On peut ainsi travailler par analyse et par synthèse à l'élaboration de S_p.

Méthode de synthèse ou de contrôle. — Partant d'un système S_E^1 bien défini de Δ_1, on lui adjoint un incrément paramétrique D_0, $D(t)$. On passe alors de $S_p(t)$ à un système $S_p(D_0, t)$ qui appartient au domaine Δ_1 de l'hypothèse H_1. Ce domaine est prolongé par cette opération. Quand, par exemple, on fait agir les ultrasons sur un grand nombre de systèmes bien connus, on cherche à provoquer $D(t)$ à partir d'un D_0 connu agissant sur des systèmes S_E connus. Cette méthode sert à contrôler la méthode analytique suivante.

Méthode analytique de découverte expérimentale. — Les travaux de Pasteur et de ses successeurs montrent qu'on peut construire un schéma du type Σ d'une précision rigoureuse dans le domaine Δ_2 de l'hypothèse H_2. Le choix de la transformation T permet d'édifier S_E^1 et S_E^2 l'un par rapport à l'autre. L'incrément paramétrique qui les relie peut être bien défini sans que S_p le soit. C'est ainsi que Pasteur a comparé des échantillons de lait, de vins, de moutons, etc. sans préciser.

Méthode des collections. — Les deux méthodes précédentes se complètent pour relier entre eux, par incréments paramétriques, des systèmes expérimentaux de complexité croissante ou décroissante. Leur origine peut être cherchée dans la méthode très ancienne des « collections » qui fournit les prémices de l'élaboration de S_p. Au point de vue du schéma Σ, les collections de sciences naturelles sont des classifications de systèmes expérimentaux S_E dont la représentation S_p est à l'élaboration. Dans une même case, on dispose des systèmes S_E^1, S_E^2 qui présentent un certain nombre de propriétés communes $P_1, P_2, \ldots, P_i$. Celles-ci sont choisies de manière qu'on passe de l'un à l'autre par une transformation T de l'espace-temps. En simplifiant les concepts au maximum, pour les espèces minérales T est un déplacement accompagné de troncatures, pour les espèces végétales

T est un déplacement des feuilles, pour les espèces animales c'est une homothétie. En fait on y adjoint des comparaisons d'espace-temps qui permettent de suivre des évolutions à temps décalés. On complique cet ensemble par d'autres considérations du même type.

Propriétés du schéma Σ. — Les propriétés des comparaisons effectuées expérimentalement au moyen du schéma Σ entraînent une série de propositions fondamentales qui permettent de préciser la notion d'identité expérimentale.

I. *Les définitions physiques précises sont obtenues par une confrontation géométrique* T *de deux systèmes* $S_E^1(t)$ *et* $S_E^2(t)$ *liés par la transformation d'espace-temps* T *dont la précision impose la précision finale.*

II. *En dehors des transformations précises* T *de l'espace-temps, il n'existe pas de définition expérimentale précise.*

III. *Toute mesure est la confrontation d'un système* S_E^i *avec une géométrie extérieure à lui, spécialement aménagée pour présenter un ou plusieurs paramètres variables et accompagnée d'une convention de contacts.*

IV. *L'impossibilité de définir complètement un système expérimental* S_E^1 *du domaine* Δ_2 *n'empêche pas de préciser certains incréments paramétriques qui lui correspondent.*

V. *L'élaboration des systèmes* S_p *associés à des systèmes expérimentaux* $S_E^1, \ldots, S_E^n$ *comprend un aspect géométrique (croquis), un aspect métrologique (cotes), une succession d'incréments paramétriques associés aux phénomènes qu'on représente en eux et la description des paramètres indifférents dont la variation laisse* S_p *invariant.*

Conclusion. — L'élaboration d'une axiomatique destinée à l'étude paramétrique des domaines Δ_1 et Δ_2 et des différents espaces abstraits qui les représentent doit tenir compte des propriétés imposées par une description paramétrique des systèmes expérimentaux. Les incréments paramétriques jouent le rôle de différentielles des systèmes. La relation d'homéomorphie entre D_0 et $D(t)$ satisfait à des conditions exigées pour un rendement maximal des représentations paramétriques.

(1) *Revue générale des Sciences*, novembre-décembre 1960, p. 327; *Congrès de l'Association Française pour l'avancement des Sciences*, Reims, 1961.

(2) RENAUD, JOLY et DERVICHIAN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2213.

THERMIQUE. — *Interaction des brûleurs à résonance avec leur système d'alimentation en combustible.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Leyer** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Cherchant à préciser le rôle de l'alimentation en combustible sur la stabilité de fonctionnement des brûleurs à résonance ([1]), nous avons comparé le fonctionnement d'une famille de brûleurs alimentés avec un combustible liquide (essence F) et avec un combustible gazeux (propane commercial). Les brûleurs et l'injecteur tourbillonnaire d'essence F étaient ceux utilisés antérieurement ([1]). L'injecteur de propane par contre était muni d'un haut parleur électromagnétique miniature M (*fig.* 1) conçu pour mettre en évidence la vibration induite dans le tube injecteur par les pulsations du brûleur. Ce tube comportait, en outre, un piston P permettant de modifier, en agissant sur la distance $l = BP$ (*fig.* 1), ses

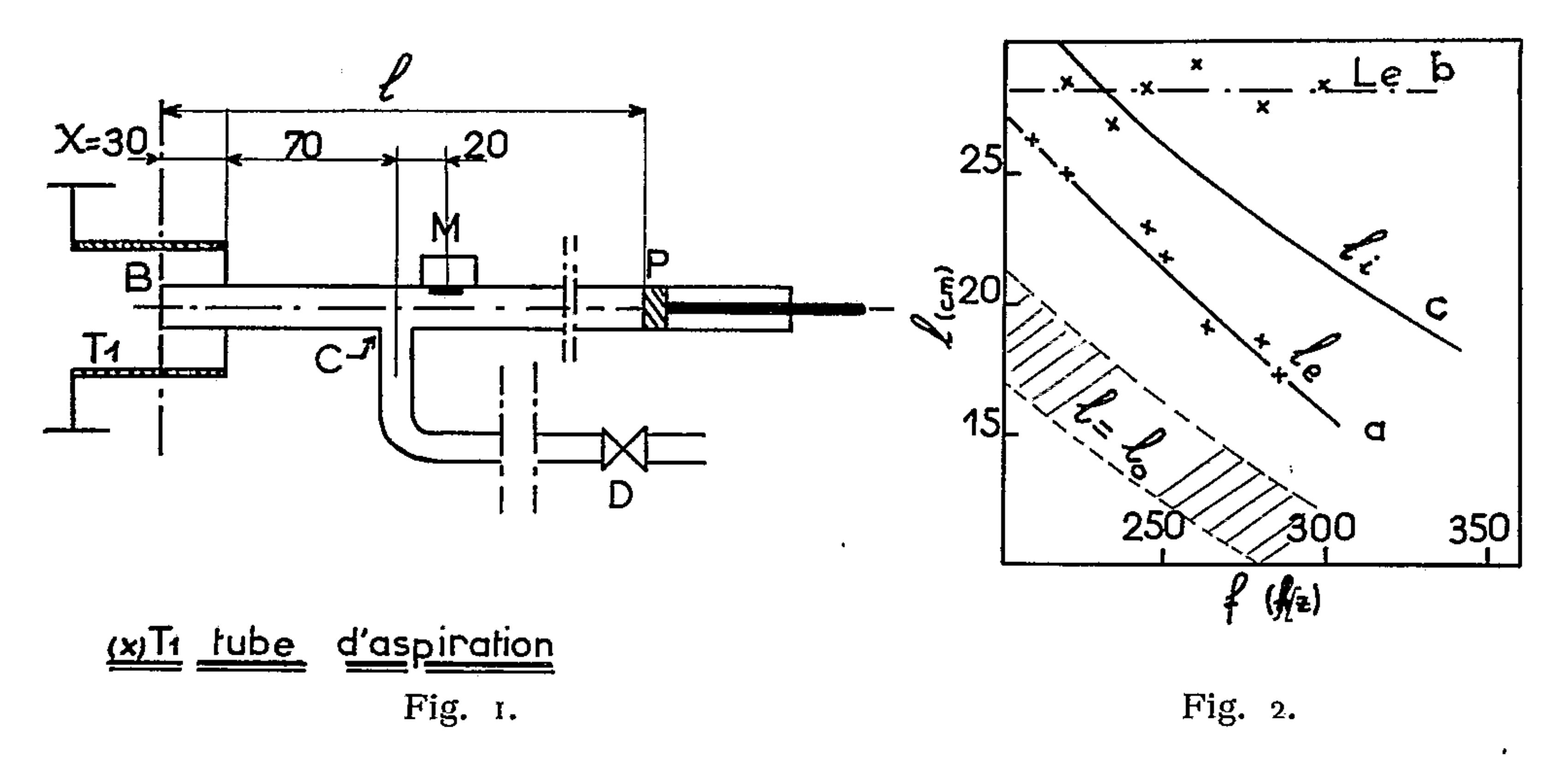


Fig. 1. Fig. 2.

fréquences naturelles f_i. La position de la section d'injection B était encore fixée à X = 30 mm, le débit de propane mesuré avec un débitmètre à col sonique D, et la stabilité de fonctionnement jugée d'après l'aspect des oscillogrammes du courant d'ionisation délivré par une sonde placée sur la chambre.

L'examen des domaines de fonctionnement stable déterminés en fonction des dimensions des brûleurs, pour des débits q de combustible donnés, nous a montré que les brûleurs expérimentés ($190 \leqq f \leqq 300$ Hz) fonctionnaient tous de façon particulièrement stable et régulière si le débit du combustible utilisé était compris entre 4 et 4,5 kg/h pour l'essence entre 2,5 et 3 kg/h pour le propane.

1. Opérant ensuite avec les débits de propane $2{,}5 < q < 3$ kg/h, nous avons constaté que la fréquence dans l'injecteur était toujours égale à la

fréquence f du brûleur, mais que la stabilité de fonctionnement de celui-ci dépendait de la distance l. Pour chaque valeur de f il existait une distance $l_0 \pm 2$ cm pour laquelle le fonctionnement était stable. Pour $l > l_0$ la stabilité diminuait jusqu'à ce que pour $l = l_e > l_0$, le brûleur s'éteigne brusquement (*fig.* 2, courbe *a*). Pour $l < l_0$ le fonctionnement ne cessait pas, mais la flamme éjectée par le tube d'aspiration, courte (1 à 2 cm) pour $l = l_0$, s'allongeait progressivement (atteignant 10 cm pour $l \# 10$ cm), une partie du combustible de plus en plus importante brûlant en dehors de l'appareil.

L'analyse des amplitudes des réponses des 11 sondes d'ionisation réparties sur la paroi des brûleurs [*cf.* (1)] a montré que, d'une façon générale, tout déplacement du piston P entraîne un déplacement en sens contraire du volume occupé, à l'intérieur du brûleur, par les gaz en réaction vive (flamme).

Ces faits indiquant l'existence d'une très forte interaction entre le brûleur et le système d'injection, nous avons cherché à l'expliquer en assimilant l'injecteur de propane à un tuyau de longueur l fermé par le piston P et excité à l'extrémité ouverte B à la fréquence f. Appliquant les relations établies par Morse (2) pour les cavités résonnantes, nous avons constaté que, l et f restant constants, l'amplitude des vibrations induites dans le tuyau doit augmenter en fonction de l'abscisse de B vers P, et que cette augmentation doit être d'autant plus grande que f est voisine de la fréquence fondamentale $f_i = a_i/4l$ ($a_i = 265$ m/s, célérité du son dans le propane supposé préchauffé à 310°K environ) du tuyau. On peut donc ajuster la valeur de l de façon à amplifier suffisamment la pression instantanée qui règne au niveau de la section C (*fig.* 1) par laquelle le propane (dont la pression dans la canalisation entre D et C est de quelques grammes par centimètre carré) pénètre dans l'injecteur, et obtenir ainsi un débit du combustible, pulsé à la fréquence f du brûleur.

Admettant qu'à tout instant la pression qui règne à l'extrémité B de l'injecteur est égale à la pression (excitatrice) p_g des gaz du brûleur à l'abscisse X de la section d'injection, afin d'analyser les conséquences possibles de ce phénomène, nous avons examiné, en fonction de l, la variation du rapport $k(l)$ des vitesses u_p du propane et u_g des gaz du brûleur à l'abscisse X. Par l'intermédiaire des impédances acoustiques, nous avons ainsi obtenu une relation entre $k(l)$ et la fréquence f, et constaté que, si l augmente, f_i tend vers f et u_p croît en restant toujours en opposition de phase avec u_g. Le propane serait donc injecté dans le tube d'aspiration lorsque les gaz contenus dans ce dernier sont éjectés dans l'atmosphère. Au début de cette phase il règne en C (par suite de l'amplification du mouvement induit par le brûleur) une surpression empêchant l'écoulement du propane en provenance du débitmètre, écoulement qui se produira pendant la demi-période suivante, correspondant à la phase d'aspiration du brûleur. Immédiatement après son injection (début de

la formation du mélange combustible) le propane acquiert dans le tube d'éjection une vitesse absolue u (fonction de l) :

$$u = u_P + u_g = u_g[1 + k(l)]$$

dont nous avons pu préciser la variation, connaissant (d'après nos mesures faites au moyen des sondes d'ionisation) la vitesse u_g (110-115 m/s). Introduisant une longueur caractéristique $L = u/f$ (représentant la distance qu'aurait parcouru une particule de propane pendant une période si sa vitesse u restait constante) nous avons pu constater que :

a. pour $l = l_0$ (fonctionnement stable) on avait $35 < L_0 < 45$ cm;

b. pour $l = l_e$ (extinction), L restait sensiblement constant égal à la valeur $L_e = 28 \pm 1{,}5$ cm (*cf.* courbe *b*, *fig.* 2).

Notons enfin que l'extinction a toujours lieu pour des valeurs $l = l_e$ inférieures à la longueur l_i pour laquelle $f = f_i$ (*fig.* 2, courbe *c*). Comme, d'une part le débit de combustible est constant, que, d'autre part, L_e est indépendant du brûleur, cette extinction apparaît comme étant liée uniquement à la formation du mélange combustible et à son évolution dans le tube d'admission.

2. L'application de l'analyse précédente aux brûleurs fonctionnant à l'essence, nous a montré que l'alimentation de l'injecteur tourbillonnaire n'étant pas influencé par le brûleur, seule une fraction du débit de combustible injecté dans le tube d'aspiration peut participer effectivement à la combustion. La fraction restante de ce débit étant dispersée dans l'atmosphère, il est normal qu'à fréquence égale, le fonctionnement stable des brûleurs puisse être assuré avec des débits de propane nettement moindres.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) J. C. LEYER et N. MANSON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1533.

(2) P. M. MORSE, *Vibration and Sound*, Mc Graw Hill Book Co. Inc., New-York, 1948.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Théorie exacte du câble coaxial.*
Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note antérieure [1], j'étudie la propagation le long d'un câble coaxial, en régime sinusoïdal, sous deux hypothèses essentielles : 1° le conducteur externe s'étend à l'infini ; 2° le mode de propagation est en $e^{-\alpha z}$, l'axe Oz étant l'axe de révolution du système. J'obtiens, pour la solution, un système linéaire et homogène de quatre équations à quatre inconnues. Soit Δ le déterminant du système ; la condition $\Delta = 0$ conduit à une équation transcendante pour la détermination de l'exposant de propagation α. Cette condition s'écrit :

$$\begin{vmatrix} J_1(au_1) & -J_1(au_2) & -N_1(au_2) & 0 \\ 0 & J_1(bu_2) & N_1(bu_2) & -H_1^{(2)}(bu_1) \\ \varpi_1 J_0(au_1) & -\varpi_2 J_0(au_2) & -\varpi_2 N_0(au_2) & 0 \\ 0 & \varpi_2 J_0(bu_2) & \varpi_2 N_0(bu_2) & -\varpi_1 H_0^{(2)}(bu_1) \end{vmatrix} = 0.$$

Une erreur est à rectifier dans ma Note [1]. Le terme de la quatrième ligne et de la quatrième colonne du déterminant est $-A_4\varpi_1 H_0^{(2)}(bu_1)$. Le développement du déterminant s'écrit :

$$\frac{H_1^{(2)}(bu_1)}{H_0^{(2)}(bu_1)} \left\{ \frac{J_1(au_1)}{J_0(au_1)} \varpi_2^2 [J_0(bu_2) N_0(au_2) - J_0(au_2) N_0(bu_2)] + \varpi_1\varpi_2 [J_1(au_2) N_0(bu_2) - J_0(bu_2) N_1(au_2)] \right\}$$
$$= -\varpi_1 \left\{ \frac{J_1(au_1)}{J_0(au_1)} \varpi_2 [J_0(au_2) N_1(bu_2) - J_1(bu_2) N_0(au_2)] + \varpi_1 [J_1(bu_2) N_1(au_2) - J_1(au_2) N_1(bu_2)] \right\}.$$

Il est possible de résoudre approximativement cette équation en suivant une méthode [2] appliquée aux guides d'ondes. Par définition, $u_2 = \sqrt{k^2 + \alpha^2}$; pour le câble sans dissipation, $\alpha = ik$. Posons donc $\alpha = ik + \delta\alpha_1$, $\delta\alpha$ étant assez faible pour qu'on puisse négliger son carré ; nous aurons $u_2 = e^{i(\pi/4)}\sqrt{(2\omega/c)\,\delta\alpha}$, en admettant que le diélectrique ait sensiblement les propriétés du vide.

Pour des câbles usuels et des fréquences supérieures à 200 kHz, on justifie facilement les approximations suivantes :

$$J_0(au_2) = 1, \qquad J_0(bu_2) = 1, \qquad J_1(au_2) = \frac{au_2}{2}, \qquad J_1(bu_2) = \frac{bu_2}{2},$$

$$\frac{H_1^{(2)}(bu_1)}{H_0^{(2)}(bu_1)} = i, \qquad \frac{J_1(au_1)}{J_0(au_1)} = -i, \qquad N_0(au_2) = \frac{2}{\pi}\,\mathrm{Log}\,\frac{au_2}{2},$$

$$N_0(bu_2) = \frac{2}{\pi}\,\mathrm{Log}\,\frac{bu_2}{2}, \qquad N_1(au_2) = -\frac{2}{\pi\, au_2}, \qquad N_1(bu_2) = -\frac{2}{\pi\, bu_2}.$$

Un calcul simple conduit à la relation

$$\delta\alpha = \frac{1}{2c}\,\frac{\dfrac{1}{a}+\dfrac{1}{b}}{\operatorname{Log}\dfrac{b}{a}}\,e^{i\frac{\pi}{4}}\sqrt{\frac{\omega}{\mu_0\sigma}},$$

qu'on obtient en appliquant le théorème de Poynting, mais sans tenir compte du flux latéral du vecteur de Poynting.

Pour l'étude des régimes transitoires du câble coaxial, on peut faire usage de la dernière formule, en l'étendant aux fréquences basses, et en justifiant cette approximation. En posant $\delta\alpha = \mathrm{A}\,e^{i(\pi/4)}\sqrt{\omega}$, on trouve

1° Réponse impulsionnelle :

$$\mathcal{J}(t) = \frac{\mathrm{A}}{2\sqrt{\pi}}\,t^{-\frac{3}{2}}\,e^{-\frac{\mathrm{A}^2}{4t}}\,\Upsilon(t);$$

2° Réponse unitaire :

$$\mathrm{U}(t) = \operatorname{erfc}\left(\frac{\mathrm{A}}{2\sqrt{t}}\right)\Upsilon(t);$$

3° Réponse cisoïdale :

$$\mathrm{S}(t) = \left\{\operatorname{erfc}\left(\frac{\mathrm{A}}{2\sqrt{t}}\right) + i\omega\,e^{i\omega t}\int_0^t e^{-i\omega u}\operatorname{erfc}\left(\frac{\mathrm{A}}{2\sqrt{u}}\right)du\right\}\Upsilon(t),$$

en comptant le temps t à partir de l'instant d'arrivée du signal ([3]).

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1623.

([2]) L. de Broglie, *Problèmes de propagations guidées des ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars, 2e éd., 1951, p. 65-69.

([3]) J. Lorrin, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 8, n° 94, octobre 1958, p. 651-662; R. Cazenave, *Câbles et Transmissions*, 5, n° 4, octobre 1951, p. 279-314.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Détection d'oscillations ioniques stationnaires dans une décharge reflex à cathodes chaudes.* Note (*) de MM. **Terenzio Consoli**, **René Le Gardeur** et **Lucien Slama**, présentée par M. Francis Perrin.

Des oscillations ioniques ont été détectées par sonde de Langmuir et faisceau d'ultra haute fréquence (U. H. F.) dans des décharges reflex à cathodes chaudes. On décrit leurs caractéristiques.

Un ensemble de travaux récents ([1]), ([2]), ([3]) ont attiré l'attention sur l'étude d'oscillations de plasma de très basses fréquences (quelques kilocycles par seconde).

Ces oscillations de nature ionique ont été associées au phénomène de « diffusion accrue » ([4]), ([5]) et à la naissance d'instabilités magnétohydrodynamiques ([6]). L'équipe de Harwell a signalé leur détection dans une décharge toroïdale ([7]) (Mark IV).

Les oscillations que nous avons observées et étudiées dans deux montages différents, présentent une parenté avec celles détectées par les auteurs de la référence ([7]). Elles sont de nature ionique assimilables à des ondes acoustiques longitudinales pour des champs magnétiques faibles, de l'ordre de la centaine de gauss, et à des ondes d'Alfven pour les champs élevés.

Dispositifs expérimentaux. — Les oscillations ont été détectées sur deux décharges reflex décrites par ailleurs ([8]), ([9]). Rappelons leurs différences fondamentales. La première est produite dans un tube pyrex et la seconde traverse diamétralement une cavité métallique cylindrique. La technique de détection dans le premier cas est basée sur le sondage transversal et longitudinal par des faisceaux U. H. F. de $\lambda = 8$ mm et dans le deuxième par des mesures simultanées par deux sondes de Langmuir et par faisceau U. H. F. transversal de 8 mm. La première sonde simple et mobile était située dans la région anode-cathode; un jeu de quatre sondes situées respectivement à 1,5, 7,5, 12,5 et 17,5 cm de l'axe de la deuxième décharge de 2 cm de diamètre permettait la détection des oscillations ou la mesure du courant ionique.

La technique des sondes de Langmuir est bien connue. Précisons le mécanisme physique de la détection U. H. F. L'oscillation ionique module en densité électronique la décharge continue. Cette modulation apparaît sur la tension du signal U. H. F. détecté.

Parallèlement à la détection des oscillations on a mesuré le flux de diffusion et la température électronique par les sondes ainsi que la température ionique au moyen d'un interféromètre Perrot-Fabry à marche réglable. Nous ne donnons dans cette Note qu'un aperçu des résultats concernant les oscillations observées dans la première décharge en réservant à une publication ultérieure l'étude théorique avec l'ensemble des

résultats. Les résultats concernant l'influence d'une enceinte métallique agissant en cavité résonante sur la densité électronique, la température ionique et la diffusion font l'objet d'une deuxième Note [10].

L'exploration expérimentale a porté sur les trois gaz H_2, He, A pour des pressions $10^{-3} < p < 10^{-5}$ mm Hg, un courant de décharge (régime continu) $0,5 < I_d < 9$ A et un champ magnétique $0 < B < 800$ gauss.

Les fréquences des oscillations ont été mesurées, soit par enregistrement oscillographique, soit au moyen d'un fréquencemètre.

Il résulte de ces mesures que dans l'intervalle de variation des paramètres expérimentaux la vitesse des ondes d'Alfven $V_a = B_0/(\mu_0\, n_i\, m_i)^{1/2}$ peut devenir égale à la vitesse de phase des ondes ioniques $v_\varphi = [\gamma(kT_e/m_i)]^{1/2}$ (cas des collisions négligeables) cette vitesse de phase devenant elle-même de l'ordre de la vitesse du son pour T_i voisin de T_e.

Résultats des mesures. — Les températures ioniques sont comprises entre 0,5 et 2 eV. Les températures électroniques sont de l'ordre de 4 à 6 eV.

Les oscillations observées à l'oscillographe pour de faibles valeurs de champ magnétique apparaissent comme des sinusoïdes pures. Leur forme s'écarte de la sinusoïde tout en restant périodique pour des champs magnétiques croissants. Cette variation est en partie liée à l'apparition des harmoniques supérieurs.

Les fréquences mesurées varient en $(m_i)^{1/2}$, m_i étant la masse atomique du gaz.

Les amplitudes des oscillations sont fonction de la pression de neutres et du champ magnétique. Elles augmentent monotonement quand la pression décroît (à densité électronique et champ magnétique constant), elles passent par un minimum pour une certaine valeur du champ magnétique (à pression et densité constante). Cette réduction en amplitude est peut-être liée à un amortissement du type Landau, car les vitesses thermiques des ions $10^3 < V_i < 10^4$ m/s et de phase des ondes ioniques observées $10^3 < v_\varphi < 10^4$ sont du même ordre.

Les fréquences varient suivant une loi en $B_0^{-\alpha}$. où $\alpha \leqq 1$ pour les valeurs de champ faible ($V_a \neq v_\varphi$) et suivant B_0^α, $\alpha \leqq 1$ pour les champs intenses ($V_a > v_\varphi$).

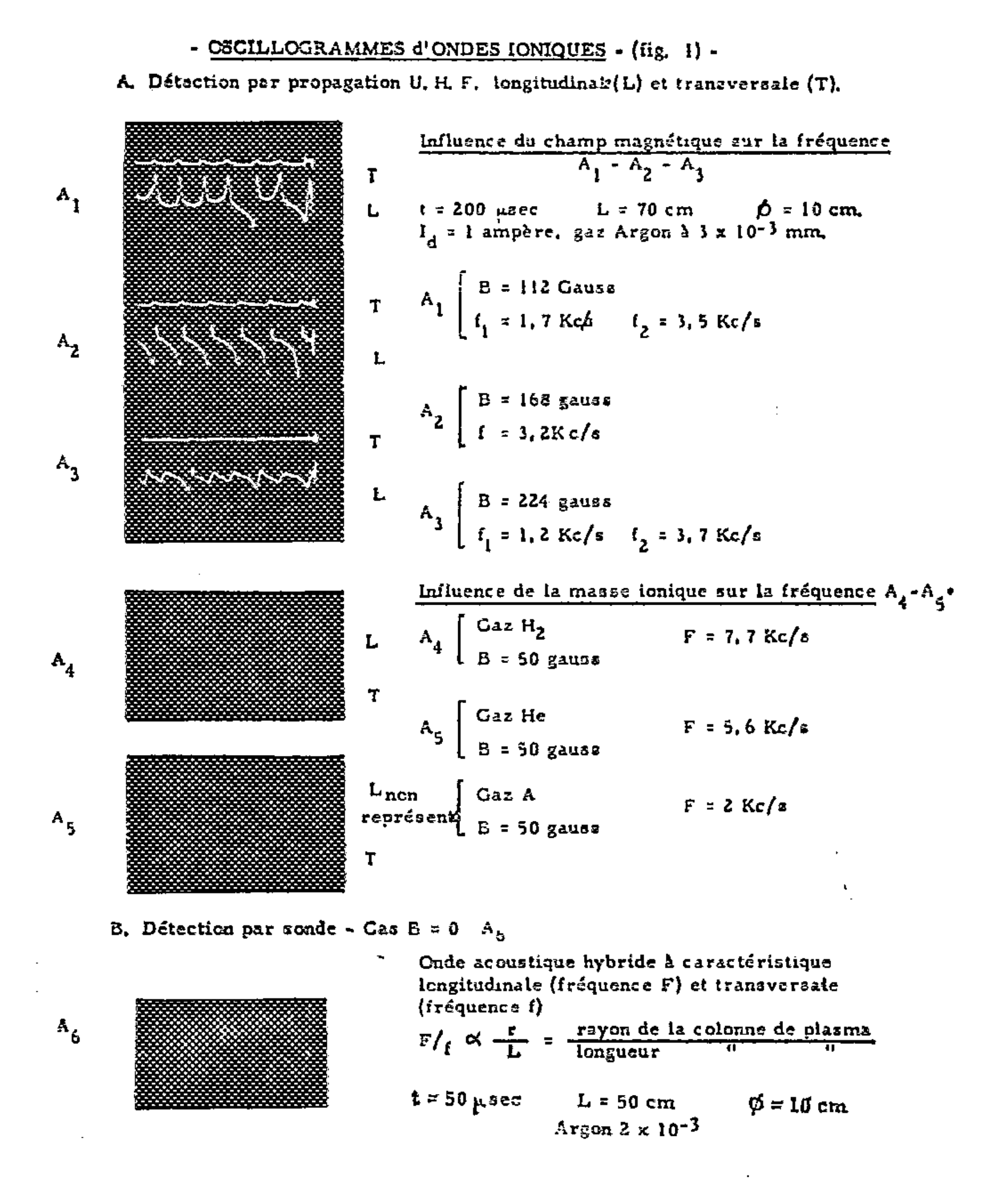
Elles semblent vérifier la relation

$$F \simeq \frac{[2k(T_e + T_i)]^{\frac{1}{2}}}{2L\left[m_i\left(1 + \left\{1 + \frac{\nu^2}{\omega^2}\right\}^{\frac{1}{2}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \frac{A}{B_0};$$

L étant la longueur de la colonne de plasma, ν une fréquence de collision globale qui tient compte des collisions ion-ion, ion-atome neutre, B_0 le champ magnétique. A, un facteur de forme qui tient compte des dimensions radiales dont on n'a pas encore étudié l'influence.

En l'absence de tout champ magnétique l'oscillation est une onde ionique hybride (*fig.* 1 B).

Signalons enfin que, dans le cas de la décharge enfermée dans la cavité,



on a constaté que les oscillations semblent naître dans la région anode-cathode, que l'emploi de deux cathodes chaudes a pour seul effet d'accroître l'amplitude des oscillations. Notons aussi que la cavité agit en filtre résonant en favorisant certaines fréquences.

Les oscillogrammes qui suivent sont donnés comme un exemple type d'enregistrement des oscillations étudiées (*fig.* 1 A).

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) B. D. FRIED et R. W. GOULD, *Space technologie Lab.*, Rap. STL/TR. 60, décembre 1960.

(2) F. W. CRAWFORD, *Phys. Rev. Letters*, juin 1961.

(3) R. NEIDICH et I. ALEXEFF, *Bull. Amer. Phys. Sve*, avril 1961.

(4) T. K. ALLEN, G. A. PAULIKAS et R. V. PYLE, *Phys. Rev. Letters*, 1960.

(5) B. B. KADOMTSEV et NEDOPASOV, *J. Nuclear En.*, Part C, juillet 1960.

(6) A. A. WARE, *J. Nuclear En.*, Part C, avril 1961.

(7) M. G. RUSBRIDGE et all., *Ibid.*

(8) T. CONSOLI et all., *Conférence sur la physique des plasmas*, CN. 10/108/A, Salzbourg, 1961.

(9) T. CONSOLI et all., *Ibid.*, CN. 10/90/A, Salzbourg, 1961.

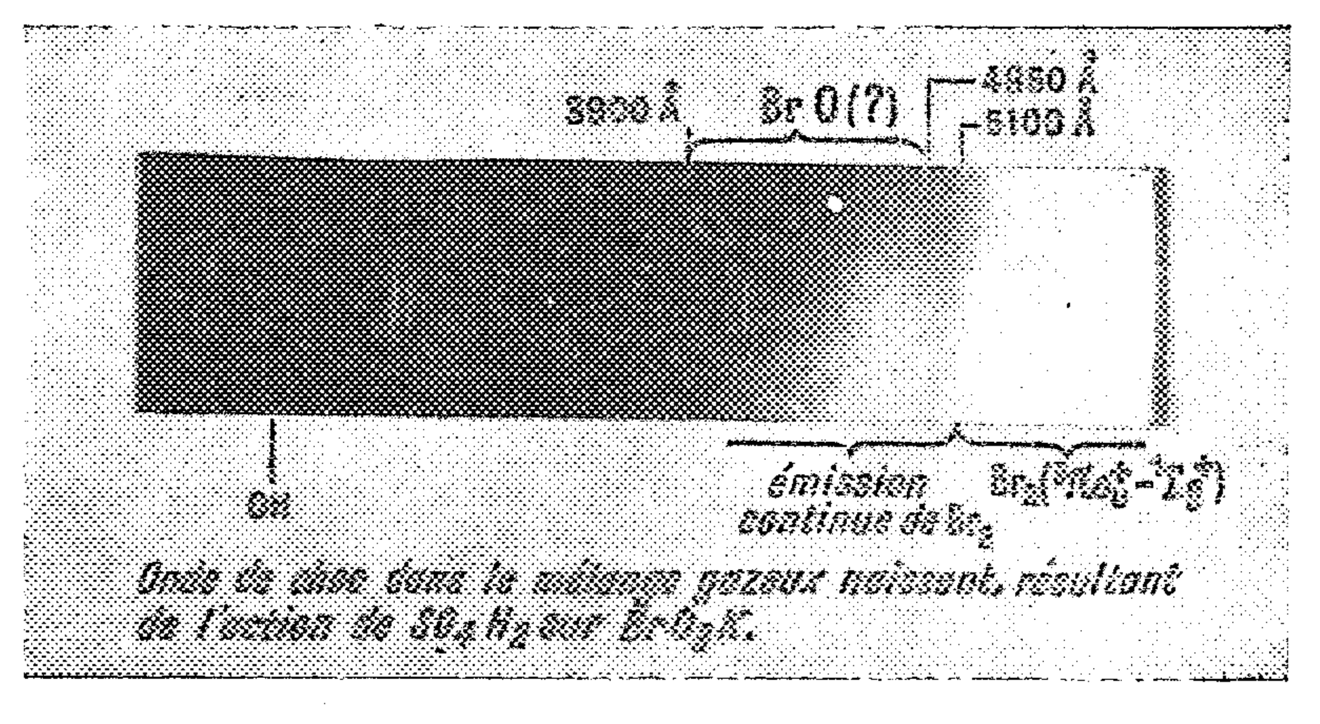
(10) T. CONSOLI, *Caractéristiques d'une décharge reflex enfermée dans une cavité électromagnétique résonante.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'excitation dans une onde de choc du mélange gazeux résultant de la réaction de* H_2SO_4 *sur* $KBrO_3$. Note (*) de MM. Henri Guenebaut et Pierre Goudmand, transmise par M. Paul Pascal.

Le passage de l'onde de choc dans le mélange gazeux naissant, résultant de la réaction de H_2SO_4 sur $KBrO_3$, s'accompagne principalement de l'émission intense d'un fond continu qui s'étend de 3 900 Å à la limite supérieure de sensibilité des plaques; il semble possible d'en attribuer une partie au brome pur, l'autre au radical BrO; il apparaît également que des oxydes ou composés oxygénés de brome sont présents dans le mélange gazeux considéré malgré l'extrême instabilité qui les caractérise habituellement à la température ordinaire.

Parallèlement à des recherches récentes [1] nous avons étudié l'action d'une faible onde de choc sur le mélange gazeux X résultant de la réaction sous vide entre H_2SO_4 concentré et $KBrO_3$; les spectres ont été réalisés en un seul choc, avec un petit spectrographe Hilger

Observations sur le mélange gazeux X naissant. — Soumis à l'onde de choc immédiatement après sa formation, ce mélange donne lieu (*cliché* 1) à l'émission d'un fond continu à apparence complexe qui



Cliché 1.

s'étend de 3 900 Å environ à la limite supérieure de sensibilité des plaques utilisées. Il est caractérisé par une diminution très sensible d'intensité entre 4 850 et 5100 Å et nous a semblé de ce fait pouvoir être attribué à l'intervention de deux effets distincts, correspondant :

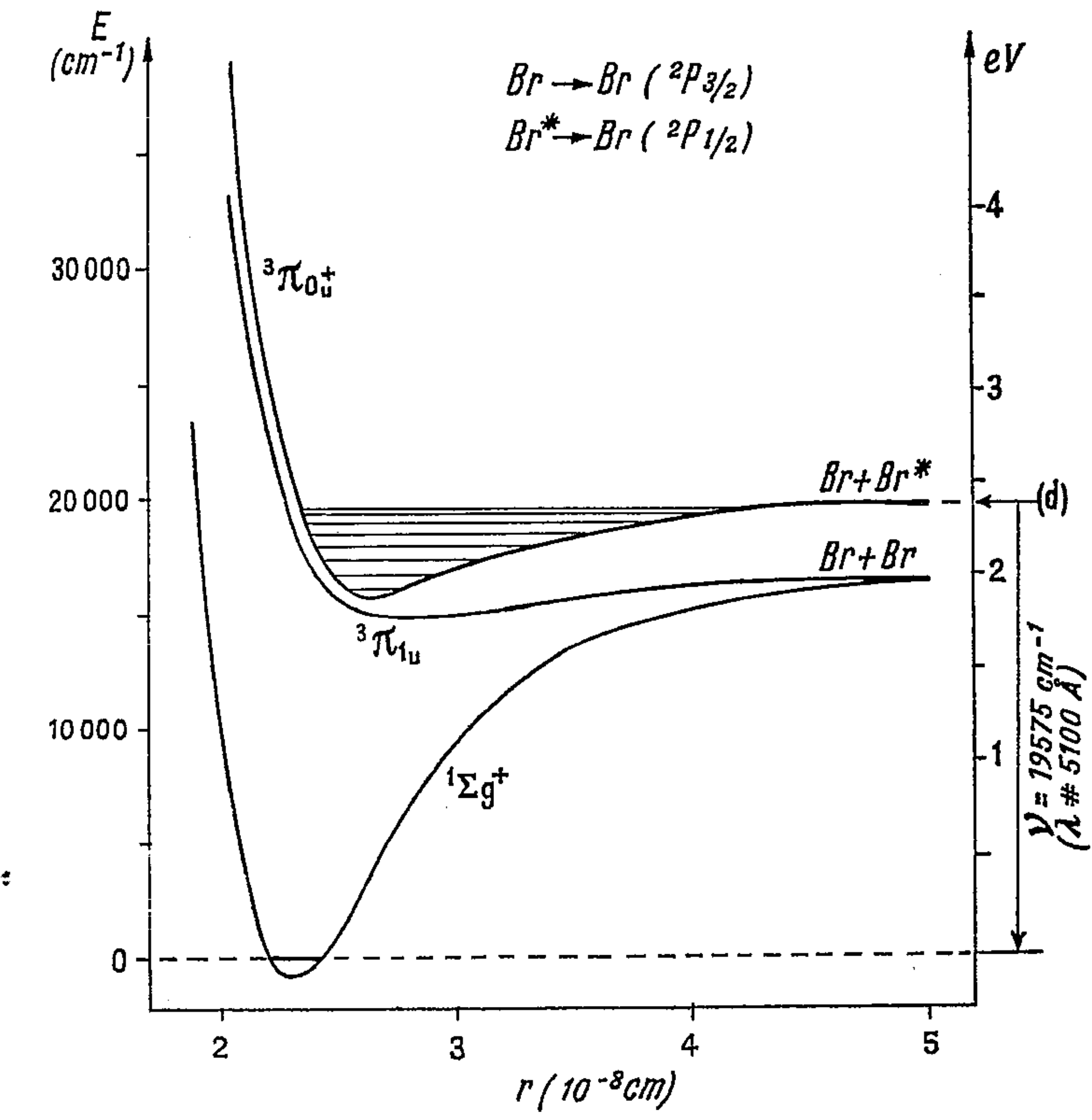
l'un à un fond continu (*a*), intense au-dessus de 5100 Å environ (au voisinage de la limite supérieure de sensibilité de la plaque quelques bandes très serrées peuvent y être observées) mais beaucoup plus faible au-dessous de cette longueur d'onde;

l'autre à un fond continu (*b*) limité entre 3 900 et 4 850 Å environ avec un maximum voisin de 4 550 Å.

En plus de ces émissions d'apparence continue, on remarque également dans le spectre une émission intense du doublet du sodium vers 5 890 Å. Les bandes de OH apparaissent avec une intensité relative très faible.

Observations complémentaires. — Nous avons également enregistré, le passage de l'onde de choc dans les gaz expérimentaux suivants :

(1) *Brome pur :* seule, la partie intense du fond continu (*a*) située au-dessus de 5100 Å est observée.



Courbes d'énergie potentielle de la molécule Br_2

Schéma 1.

(2) *Mélanges de brome et d'oxygène* (Br_2 + 1/2, 1, 2, O_2) : l'émission liée au brome pur demeure; le fond continu (*b*) n'apparaît qu'avec une intensité extrêmement faible.

(3) *Mélange gazeux* X *maintenu* 5 mn *dans la chambre basse pression avant le choc :* on observe une diminution importante de l'émission du fond continu (*b*) par rapport au fond continu (*a*).

En se référant à l'émission du doublet du sodium, il semble que la température atteinte dans les expériences (1) et (2) soit inférieure à celle de l'expérience (3) et en particulier à celle de l'expérience réalisée sur X naissant.

Identification des fonds continus. — Les expériences complémentaires, confirment le fait que deux espèces distinctes participent aux émissions continues observées avec X naissant.

Fond continu (*a*). — L'expérience (1) montre que seul le brome pur est à l'origine de sa partie la plus intense, localisée à partir et au-delà de 5100 Å; ce domaine spectral est celui où se situeraient normalement les bandes des deux systèmes du brome émettant dans cette région, le système $^3\Pi_{0_u^+} \to {}^1\Sigma_g^+$ principalement ([2]). Ce système (schéma 1), est caractérisé par un resserrement des bandes au fur et à mesure qu'on s'approche, par longueurs d'onde décroissantes, de 5100 Å, limite inférieure de convergence; en dessous de cette limite l'émission devient continue par suite de l'intervention d'un état supérieur non quantifié (énergie vibrationnelle supérieure à celle du niveau de dissociation *d*).

Cette structure correspond particulièrement bien à celle observée pour le fond continu (*a*); il semble donc logique d'attribuer — la partie intense de ce fond continu aux bandes $^3\Pi_{0_u^+} \to {}^1\Sigma_g^+$ de Br_2 qui apparaîtraient ainsi à cause de la faible dispersion du spectrographe, du resserrement normal des bandes et d'un effet généralement observé et probablement thermique de diffusion des structures de bandes dans les spectres d'onde de choc — la partie la plus faible, située à des $\lambda < 5100$ Å, à l'émission continue rattachée à la même transition.

Fond continu (*b*). — Le brome ne peut cette fois en être rendu seul responsable. On remarque en outre qu'il se localise approximativement entre 3 900 et 4 850 Å, c'est-à-dire dans le domaine d'émission des bandes de BrO signalées par Vaidya ([3]), Coleman et Gaydon ([4]) avec un maximum voisin de 4 550 Å qui correspondrait assez bien aux bandes les plus intenses de ce système. Il nous semble donc possible d'en rendre responsable ce radical BrO, qui donnerait naissance à une émission apparemment continue pour les mêmes raisons que Br_2.

Nature de X naissant. — Les modifications spectrales et de température de réaction observées lorsqu'on compare entre elles les données des expériences complémentaires (2) et (3) et de celle réalisée avec X naissant mettent clairement en évidence que ce dernier mélange gazeux n'est pas composé uniquement de brome et d'oxygène avec éventuellement quelques traces de vapeur d'eau mais qu'il renferme au contraire sous une certaine concentration, un composé à formation endothermique. Il vient alors logiquement à l'esprit d'assimiler ce composé à un oxyde de brome BrO_2, BrO_3 ou Br_2O ou plus probablement encore à un mélange complexe de ces composés de composition très instable.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) H. Guenebaut, G. Pannetier et P. Goudmand, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 399-400.

([2]) *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Supplement II, Part I, p. 778, Longmans Green and Co, London.

([3]) W. M. Vaidya, *Ind. Acad. Sc. Proc.*, 7 A, 1938, p. 321.

([4]) E. H. Coleman et A. G. Gaydon, *Disc. Faraday Soc.*, 2, 1947, p. 166.

(*Faculté des Sciences de Reims* et *Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la mesure de résistances électriques très élevées à l'aide de chambres d'ionisation utilisées comme sources de courant.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc**, **Robert Lacoste**, **Jean Lagasse** et **Albert Larribe**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La résistance interne de la chambre atteint $10^{18}\ \Omega$ (pression : 2 cm de mercure) si l'on place un diaphragme sur l'électrode porte-source : la limite supérieure des résistances mesurables est ainsi portée à $10^{17}\ \Omega$. L'emploi d'une grille-écran conduit à une amélioration analogue.

Nous avons montré (1), (2), qu'une chambre d'ionisation portant une source radioactive sur l'une de ses électrodes, et utilisée comme source de courant (*fig.* 1) permet de mesurer des résistances électriques atteignant quelque $10^{14}\ \Omega$.

La mesure d'une résistance R n'est possible que si elle est nettement inférieure à la résistance interne ρ de la chambre égale à $\Delta V/\Delta i$, ΔV et Δi étant les variations correspondantes de la tension V et de l'intensité i du courant d'ionisation, dans la région utile, c'est-à-dire le palier de la caractéristique (3). Nous avons donc eu pour but de réaliser des chambres de résistances internes aussi élevées que possible, avec des remplissages d'air, qui conduisent aux résultats les meilleurs.

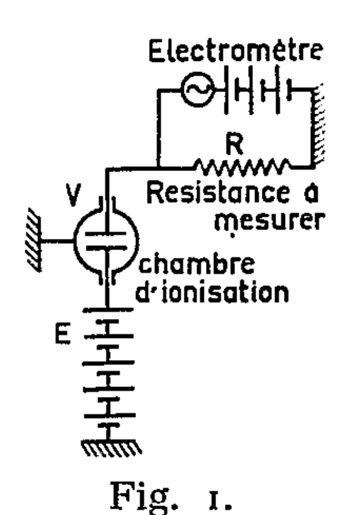


Fig. 1.

Chambre à électrodes planes parallèles. — Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, ρ est de l'ordre de $5.10^{14}\ \Omega$ sous la pression atmosphérique, ce qui permet de mesurer $R \leq 10^{13}\ \Omega$ (1). Les meilleurs résultats correspondent à une pression p de 2 cm de mercure : ρ est alors de $2.10^{16}\ \Omega$ et l'on peut mesurer des résistances de $10^{14}\ \Omega$ (2).

Chambre à électrodes shpériques. — Les électrodes sont deux sphères concentriques; l'électrode interne est recouverte d'une couche mince d'uranium. L'amélioration est faible : ρ va de $10^{15}\ \Omega$ pour la pression atmosphérique à $8.10^{16}\ \Omega$ pour $p = 2$ cm de mercure.

Électrodes planes et diaphragme. — L'une des électrodes est recouverte d'un dépôt très mince de bioxyde d'uranium. L'expérience montre que, pour une valeur donnée de p, ρ est d'autant plus grande que le courant d'ioni-

sation i est plus faible, à condition que les fluctuations de i soient éliminées par l'emploi d'un circuit associé de constante de temps suffisamment élevée.

Nous avons placé sur l'électrode porte-source des diaphragmes limitant

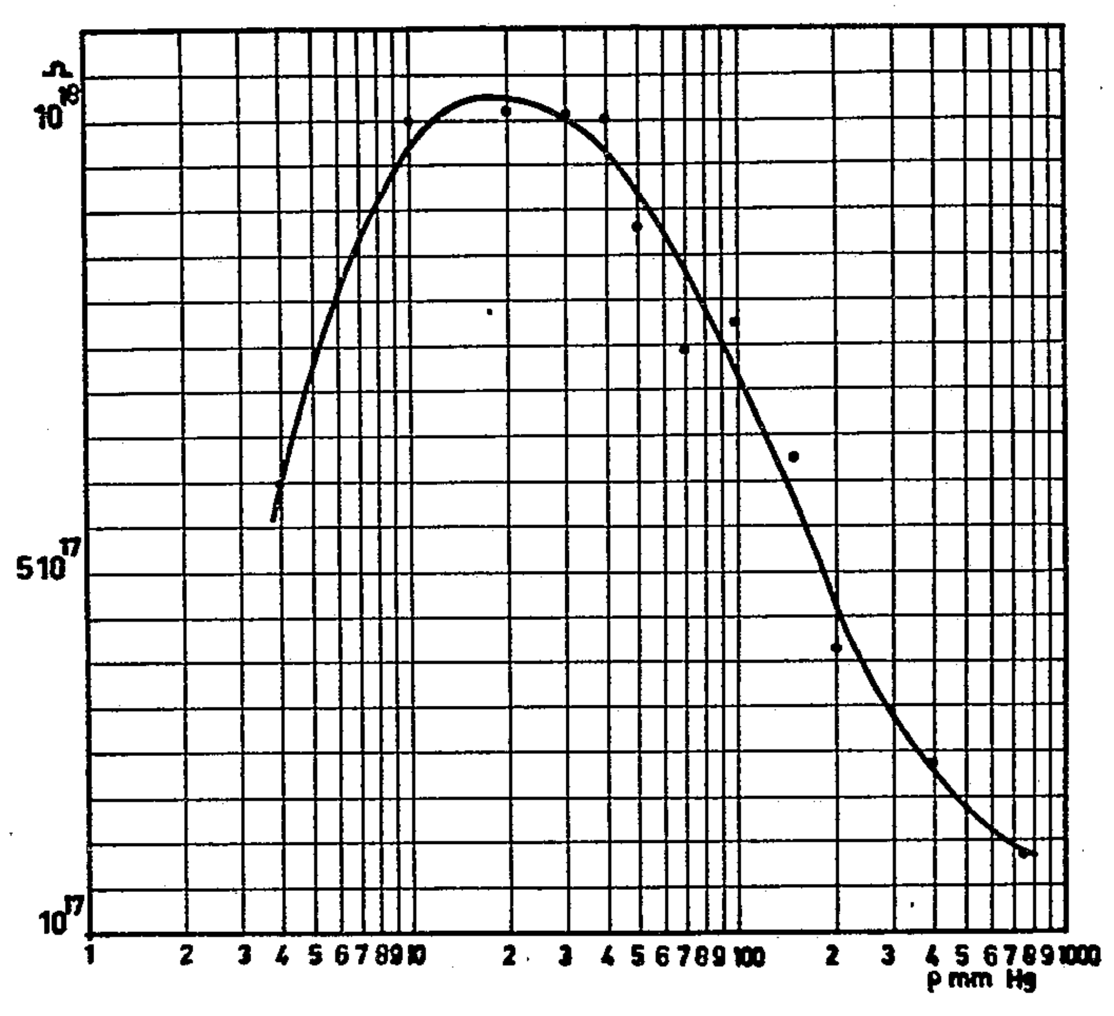


Fig. 2.

la partie utile de la source à leur ouverture de diamètre Ø. Pour une distance de 4 cm entre les électrodes, V = 1 000 V et p = 1 atm, les résultats sont les suivants :

	Sans diaphragme (Ø = 70 mm).	Ø = 40,4 mm.	Ø = 22,1 mm.	Ø = 12,8 mm.	Ø = 7 mm.
i(A)........	$1{,}93.10^{-11}$	$6{,}03.10^{-12}$	$2{,}15.10^{-12}$	$5{,}5.10^{-13}$	$1{,}16.10^{-13}$
ρ (ohms).....	$5{,}50.10^{14}$	$6{,}70.10^{15}$	$1{,}50.10^{16}$	$3{,}7.10^{16}$	$1{,}10.10^{17}$

La variation de ρ en fonction de p est donnée sur la figure 2, pour un diaphragme de 7 mm de diamètre. Pour p = 2 cm de mercure, ρ atteint $10^{18}\ \Omega$: des résistances de $10^{17}\ \Omega$ sont alors mesurables à 10 % près.

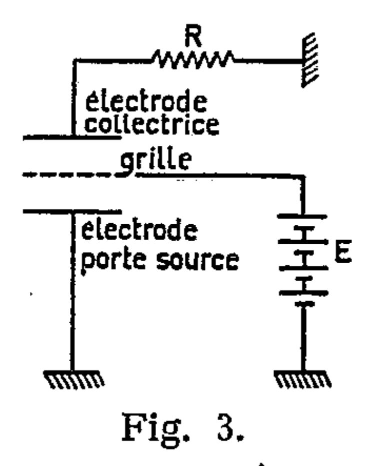


Fig. 3.

Chambre a grille-écran (*fig.* 3). — Un second moyen pour diminuer i consiste à intercaler entre les deux électrodes une grille portée à la haute tension : seuls les ions créés entre la grille et l'électrode collectrice participent

au courant d'ionisation. En modifiant la distance d de la grille à l'électrode porte-source, on fait varier i de façon continue. La figure 4 donne la variation de i en fonction de d, pour $p = 1$ atmosphère. Pour $d \geqq 3$ cm, le rayonnement α est presque totalement absorbé avant d'avoir atteint la grille.

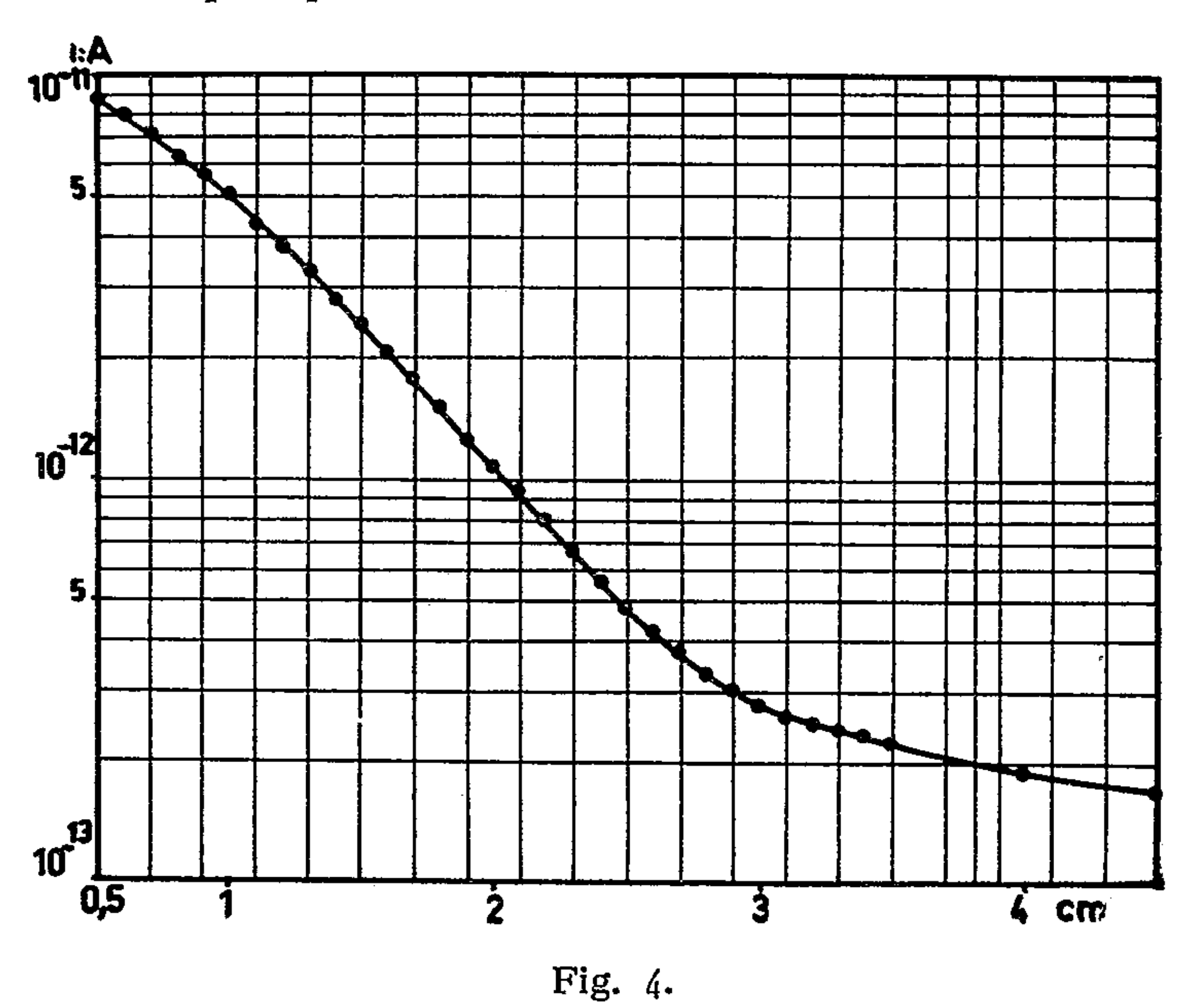


Fig. 4.

Conclusion. — La limite des résistances mesurables à laquelle nous sommes parvenus est de $10^{17}\ \Omega$ environ, pour $p = 2$ cm de mercure. Cependant, pour simplifier l'emploi pratique de la méthode, il est avantageux d'utiliser l'air sous la pression atmosphérique. Nous avons obtenu un résultat analogue à celui indiqué plus haut en combinant l'emploi d'un diaphragme et d'une grille-écran.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) D. Blanc, E. Fort, R. Lacoste et J. Lagasse, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2984.
(2) D. Blanc, E. Fort, R. Lacoste et J. Lagasse, *J. Phys. Rad.*, 21 A, 1960, p. 52.
(3) D. Blanc, *Détecteurs de particules. Compteurs et scintillateurs*, Masson, Paris, 1959.

(*Centre de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences, Toulouse* et *Laboratoire de Génie électrique de l'E.N.S.E.E.H.T.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution de l'oxygène à la rotation magnétique de quelques phosphates et chlorophosphates.* Note (*) de

Mme **Marie-Claire Labarre**, MM. **Robert Wolf** et **Daniel Voigt**, présentée par M. Paul Pascal.

La contribution $[\rho]\left(\rightarrow PO\right) - [\rho]\left(\rightarrow P\right)$ de l'oxygène lié au phosphore à la rotation magnétique moléculaire de phosphates et chlorophosphates est fortement négative : comprise entre — 210 et — 222 μrad pour tous les composés non aryliques, elle prend pour les dérivés mono, di et triaryliques, les valeurs de — 253, — 298 et — 380 μrad.

La comparaison des rotations magnétiques moléculaires d'esters phosphoreux $(RO)_3P$ avec les thioesters phosphoriques $(RO)_3PS$ correspondants nous a permis récemment d'attribuer une contribution fortement positive à l'atome de soufre [1]. En outre, cette contribution varie de manière très importante selon la nature des atomes d'halogènes ou des groupements alcoxy et aryloxy fixés sur l'atome de phosphore (de + 30 à + 174 μrad).

Cette dernière constatation nous a incité à étendre les recherches que l'un d'entre nous avait effectuées antérieurement [2] sur la contribution de l'atome d'oxygène qui différencie un ester phosphoreux $(RO)_3P$ de l'ester phosphorique $(RO)_3PO$. En effet, si celle-ci est apparue comme fortement négative (∼ — 200 μrad), le nombre et la variété des composés étudiés n'avaient pas permis de déterminer l'influence sur cette contribution de la nature des atomes ou groupements liés au phosphore.

Nous avons donc préparé les esters phosphoriques correspondant aux esters phosphoreux dont les constantes ont été récemment publiées [1].

Il nous a été ainsi possible de comparer des couples d'esters dont la différence de rotations magnétiques moléculaires représente la contribution globale de l'atome d'oxygène, contribution qui comprend l'effet de toutes les éventuelles perturbations qui pourraient accompagner la fixation de celui-ci sur la molécule de l'ester phosphoreux.

Les modes de préparation que nous avons adoptés sont basés sur l'action de $POCl_3$ en proportions convenables sur les alcools ou phénols correspondants [3].

En général, les constantes physiques ont été mesurées à 20° et ont permis l'identification des produits déjà connus. Dans le cas où indice et densité font défaut dans la littérature ou pour des produits nouveaux, nous avons effectué le dosage du phosphore à l'état de phosphomolybdate [1] :

N° du composé...	10.	12.	18.	24.	26.
P % calculé............	13,77	17,95	10,44	9,49	8,41
P % trouvé............	13,80	17,81	10,30	9,61	8,55

Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le tableau I. Les rotations magnétiques moléculaires ont été déterminées dans les conditions expérimentales habituelles du laboratoire (4), à la température de 20° (sauf indication spéciale) et pour la radiation $\lambda = 0{,}578\ \mu$. Toutes les constantes magnétooptiques indiquées sont exprimées en microradians et sont rapportées à la valeur 4,482 μrad de la constante de Verdet de l'eau pour $\lambda = 0{,}546\ \mu$ et $t = 20°$.

La quantité

$$\Delta[\rho]_M = [\rho]\left(\gt PO\right) - [\rho]\left(\gt P\right)$$

qui figure dans l'avant-dernière colonne du tableau représente la contribution globale de l'atome d'oxygène au sens que nous avons défini plus haut.

Tableau I.

N°	Composés.	d_4^{20} Mes.	d_4^{20} Litt.	n_D^{20} Mes.	n_D^{20} Litt.	$[\rho]_M$.	$\Delta[\rho]_M$.	$[\Omega]_M$.
1.	PCl_3	1,5750	1,5774 (1)	1,5122	1,5126 (1)	787	—222	555
2.	$POCl_3$	1,6760	1,675	1,4603	1,460^{25}	565		435
3.	$(C_2H_5O)PCl_2$	1,2812	1,2857 (3)	1,4650	1,4717 (3)	804	—218	617
4.	$(C_2H_5O)POCl_2$	1,3842	1,3855 (5)	1,4346	1,4348 (5)	586		459
5.	$(C_4H_9O)PCl_2$	1,1790	1,1801^{16} (3)	1,4660	1,4608 (3)	955	—221	732
6.	$(C_4H_9O)POCl_2$	1,2598	1,2560^{25} (3)	1,4407	1,4453^{11} (3)	734		520
7.	$(C_6H_5O)PCl_2$	1,3555	1,3543 (3)	1,5603	1,5588 (1)	1431	—257	1022
8.	$(C_6H_5O)POCl_2$	1,4164	1,4160 (6)	1,5237	1,5231 (6)	1174		862
9.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)PCl_2$	1,3076	-	1,557	-	1483	—249	1062
10.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)POCl_2$	1,3598	1,3599 (6)	1,5182	1,5209 (6)	1234		910
11.	$(C_2H_5O)_2PCl$	1,0703	1,0746 (1)	1,4342	1,4350 (1)	826	—211	648
12.	$(C_2H_5O)_2POCl$	1,1903	-	1,4168	1,4167 (7)	615		488
13.	$(C_4H_9O)_2PCl$	1,0106	1,014^{15} (3)	1,4450	1,4455 (3)	1113	—210	866
14.	$(C_4H_9O)_2POCl$	1,0766	1,0772 (6)	1,4304	1,4306 (6)	903		710
15.	$(C_6H_5O)_2PCl$	1,2455	1,2471$_0^{20}$ (1)	1,5792	1,5789^{25} (1)	2113	—312	1487
16.	$(C_6H_5O)_2POCl$	1,3001	1,2960 (3)	1,5503	-	1801		1299
17.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_2PCl$	1,1852	-	1,5662	-	2222	—284	1578
18.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_2POCl$	1,2370	-	1,5411	-	1938		1404
19.	$(C_2H_5O)_3P$	0,9601	0,9663 (1)	1,4128	1,4126 (1)	844	—221	672
20.	$(C_2H_5O)_3PO$	1,0693	1,0695 (3)	1,4052	1,4053 (3)	623		499
21.	$(C_4H_9O)_3P$	0,9164	0,9174 (1)	1,4290	1,4320 (1)	1271	—213	1001
22.	$(C_4H_9O)_3PO$	0,9768	0,9766 (3)	1,4243	1,4247 (3)	1058		835
23.	$(C_6H_5O)_3P$	1,1745^{35}	1,188^{20} (1)	1,5898	1,5912 (1)	2814	—370	1964
24.	$(C_6H_5O)_3PO$	1,1988^{62}	-	solide		2444		-
25.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_3P$	1,1287	1,128 (1)	1,5751	1,5750 (1)	2998	—390	2117
26.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_3PO$	1,1219^{92}	-	solide		2608		-

Comme on peut le voir à l'examen de ce tableau, il se confirme que la contribution globale de l'oxygène est, dans tous les cas, négative. Comme dans le cas du soufre, cette contribution varie de façon significative dans les différents cas étudiés. Mais alors qu'il était difficile de

trouver une relation simple entre contribution du soufre et nature des atomes ou groupements liés au phosphore, il apparaît ici deux faits intéressants :

1° Pour tous les phosphates et chlorophosphates alcoyliques ainsi que pour $POCl_3$, la contribution globale de l'oxygène s'avère sensiblement constante (de —210 à —222 µrad).

2° Pour les esters aryliques, cette contribution négative est, en valeur absolue, plus forte que précédemment. En outre, $\Delta[\rho]_M$ augmente de façon importante quand s'accroît le nombre de substituants aryloxy dans la molécule, comme le montre la suite ci-dessous :

	$(Cl)_3PO$	$(Cl)_2(ArO)PO$	$(Cl)(ArO)_2PO$	$(ArO)_3PO$
$\Delta[\rho]_M=$	—222,	—253,	—298 et	—380 µrad.

Ces constatations rejoignent celles de Kabachnik et Mastryukova ([8]), Tolkmith ([6]), Sayre ([9]) et Gillis ([10]) qui, dans le domaine de la réfraction moléculaire, ont observé que l'introduction du soufre se traduit par une contribution positive irrégulière, alors que celle de l'oxygène apparaît constamment négative.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) M.-C. LABARRE, D. VOIGT et R. WOLF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1593.

(2) D. VOIGT, *Ann. Chim.*, 12, n° 4, 1949, p. 393.

(3) G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, J. Wiley and Sons, New-York, 1re éd., 1950.

(4) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1292.

(5) L. Z. SOBOROVSKII, YU. M. ZINOV'EV et M. A. ENGLIN, *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.*, 73, 1950, p. 333.

(6) H. TOLKMITH, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 79, art. 7, p. 187.

(7) G. M. STEINBERG, *J. org. Chem.*, 15, 1950, p. 637.

(8) M. I. KABACHNIK et T. A. MASTRYUKOVA, *Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1952, p. 727 et 1954, p. 436.

(9) R. SAYRE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5438.

(10) R. G. GILLIS, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 10, n° 1, 1960, p. 21.

(*Faculté des Sciences*, 38, *rue des Trente-Six-Ponts*, *Toulouse*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Traduction magnétooptique de la conjugaison en série aliphatique.* Note (*) de MM. **Jean-François Labarre** et **Fernand Gallais**, présentée par M. Paul Pascal.

Après avoir évalué les modules de rotation magnétique des liaisons éthylénique et acétylénique [(1) à (4)], nous avons été à même de montrer que ceux-ci se retrouvent sans altération dans les composés polyfonctionnels *non conjugués* de la série aliphatique (4), (5).

Nous nous sommes alors proposé de rechercher s'il en va de même dans les composés conjugués, ou si la conjugaison se traduit par un effet magnétooptique particulier. Quatre résultats expérimentaux publiés par Perkin (6) et par Fochr et Fenske (7) constituaient d'ailleurs un indice permettant de supposer que la seconde hypothèse était la bonne.

Nous avons donc préparé et étudié une trentaine de composés conjugués appartenant aux familles des diènes, des énynes, des diynes, des allènes, des vinylallènes et enfin des polyénynes.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I [les résultats correspondant aux références (6) et (7) y figurent également, accompagnés d'un astérisque]. Nous avons rapproché dans chaque cas pour $\lambda = 0{,}578\ \mu$ et $t = 20^o$, la valeur expérimentale (A) de la rotation magnétique moléculaire de celle (B) qu'on peut calculer *en faisant abstraction de la conjugaison.* Toutes nos valeurs sont exprimées en microradians et rapportées à la constante de Verdet 4,482 μrad de l'eau pour $\lambda = 0{,}546\ \mu$ et $t = 20^o$.

L'examen du tableau I conduit aux conclusions suivantes :

1° *La présence d'un système conjugué dans une molécule de la série aliphatique se traduit dans tous les cas par une exaltation importante du pouvoir rotatoire magnétique.* Ceci est à rapprocher de ce qu'on observe pour la réfraction (8) et l'aimantation moléculaires (9); mais le phénomène magnétooptique est particulièrement significatif puisque l'exaltation peut atteindre jusqu'à 30 % de la valeur théorique de la rotation magnétique moléculaire.

2° *Cette exaltation varie peu à l'intérieur d'une même famille, mais son ordre de grandeur dépend directement de la nature du système conjugué envisagé :* par ordre d'exaltation croissante, les composés que nous avons étudiés se classent de la manière suivante : énynes, diynes, diyne-3.5 ène-1, vinylallènes, diènes, diène-1.3 yne-5 et enfin triène-1.3.5.

De manière plus précise, on peut faire les constatations suivantes :

a. Dans le groupe des diènes linéaires (composés nos 1 à 6) et dans celui des composés diyniques (nos 15 à 18), la différence entre les rotations moléculaires mesurées et calculées s'avère presque constante et égale respectivement à + 119 et + 77 μrad.

b. Ce résultat s'étend pratiquement aux diènes ramifiés (nos 7 à 11) [pour lesquels l'influence des ramifications a été évaluée comme dans le

TABLEAU I.

N°	Formule.	É (°C/mm).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	(A).	(B).	(A)—(B) (μrad).
1.	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	-	-	-	570 (7)*	453	+117
2.	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$	43 /761	0,6830	1,4279	632	514	+118
3.	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_2H_5$	73,5/742	0,7144	1,4384	716	599	+117
4.	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$	81,5/748	0,7108	1,4384	695	575	+120
5.	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_2H_5$	106 /748	0,7325	1,4485	779	660	+119
6.	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_3H_7$	130 /751	0,7471	1,4503	853	733	+120
	MOYENNE						+119
7.	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$	-	-	-	632 (7)*	514	+118
8.	$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$	71 /752	0,7300	1,4376	695	(575) (587)	(+120) (+108)
9.	$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$	-	-	-	705 (7)*	576	+129
10.	$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$	74 /760	0,7150	1,4473	700	576	+124
11.	$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$	98 /735	0,7189	1,4262	762	637	+125
	MOYENNE GÉNÉRALE (n°s 1 à 11)						+121
12.	$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}C{\equiv}CH$	69 /760	0,7401	1,4314	633	560	+ 73
13.	$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}C_3H_7$	115 /20	0,8813	1,4687	919	867	+ 52
14.	$C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3$	67 /15	0,7927	1,4489	916	852	+ 64
	MOYENNE						~+ 63
15.	$C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	54 /135	0,7821	1,4732	641	566	+ 75
16.	$C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	50 /47	0,8160	1,4735	791	712	+ 79
17.	$C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COH(CH_3)_2$	72 /0,6	0,8700	1,4952	898	823	+ 75
18.	$C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COH(CH_3)_2$	86 /0,6	0,8973	1,4981	1047	969	+ 78
	MOYENNE						+ 77
19.	$C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3){=}CH_2$	104 /13	0,8244	1,5135	1080	982	+ 98
20.	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$	85 /760	0,7714	1,5055	786	645	+141
21.	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$	-	-	-	873 (6)*	662	+211
22.	$C_3H_7{-}CH{=}C{=}CH_2$	75 /760	0,7162	1,4277	572	560	+ 12
23.	$C_4H_9{-}CH{=}C{=}CH_2$	103 /755	0,7290	1,4334	643	633	+ 10
24.	$C_6H_{13}{-}CH{=}C{=}CH_2$	57 /22	0,7580	1,4434	791	779	+ 12
25.	$CH_2{=}CH{-}CH{=}C{=}CH_2$	47,5/748	0,7174	1,4689	664	549	+115
26.	$C_2H_5{-}CHOH{-}CH{=}C{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$	71 /0,9	0,8918	1,5109	965	844	+121
27.	$C_2H_5{-}COH(CH_3){-}CH{=}C{=}CH{-}CH{=}CH_2$	69 /2,5	0,8855	1,5504	985	872	+113
28.	$CH_3{-}COH(CH_3){-}CH{=}C{=}CH{-}CH{=}CH_2$	60 /3	0,8825	1,4965	935	806	+129
	MOYENNE						+120

cas des alcènes (4)]; une légère incertitude subsiste cependant en ce qui concerne le carbure n° 8 dont la molécule renferme deux méthyles en α, étant donné que déjà l'alcane isologue de celui-ci présente une rotation anormale.

En calculant la rotation moléculaire du n° 8 par la méthode habituelle, on trouve (B) = 575 μrad, tandis que si nous donnons aux liaisons σ de ce composé la valeur qu'elles présentent dans le diméthyl-2.3 butane, on trouve (B) = 587 μrad. Nous avons laissé de côté ce carbure au moment de l'évaluation de la moyenne générale de l'exaltation observée, bien que celle-ci ne risque pas de s'en trouver très affectée.

Quoi qu'il en soit, on peut adopter pour *l'ensemble* des diènes une valeur de l'exaltation égale en moyenne à + 121 μrad.

c. Le nombre limité des énynes (n°s 12 à 14), polyènes (n° 21) et polyénynes (n°s 19 et 20) étudiés ne permet pas de formuler une conclusion générale. On peut remarquer toutefois que les énynes ont un incrément moyen d'exaltation inférieur à la fois à celui des diènes et des diynes.

d. Dans le cas des allènes (n°s 22 à 24), tout se passe comme si la contribution de leurs électrons π pouvait être considérée comme la somme de celles d'un doublet π éthylénique et d'un doublet π acétylénique. En effet, les valeurs théoriques de la rotation moléculaire étant calculées dans cette hypothèse, on voit que les valeurs expérimentales n'en diffèrent que de + 10 μrad environ.

Dans les composés de la famille du vinylallène (n°s 25 à 28), la contribution du groupement allényle a été évaluée de la même manière : dans ces conditions, les effets de la conjugaison entre ce groupement et la double liaison isolée paraissent être du même ordre de grandeur que dans le cas des diènes conjugués.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1890.
(2) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2045.
(3) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2178.
(4) F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2157.
(5) F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 675.
(6) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc. Trans.*, 91, 1907, p. 806.
(7) E. G. FOEHR et M. R. FENSKE, *Indust. Engin. Chem.*, 41, 1949, p. 1956.
(8) Y. K. SYRKIN et M. E. DYATKINA, *Structure of molecules and the chemical bond*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1950, p. 202.
(9) J. HOARAU, *Ann. Chim.*, [13], 1, 1956, p. 554.

(*Laboratoires de Chimie générale et minérale, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la cohérence entre quelques données calorimétriques et certains éléments du diagramme de phase* Al-Zn. Note (*) de Mme **Françoise Frignet** et M. **Raoul Hagège**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous disposons pour cette étude du diagramme [1] reproduit sur la figure 1, et de mesures d'enthalpie de mélange [2]. Nous cherchons à calculer l'enthalpie de mélange, globale ou partielle, de solutions correspondant à des points remarquables du diagramme : A, B, E, pour lesquels l'expérimentation est difficile. Nous pourrons préciser ensuite la forme de la branche DT_2 du solidus.

Nous désignerons par x le titre en atome de zinc, et par des lettres affectées de l'exposant prime les grandeurs relatives aux solides.

Détermination de la chaleur de mélange molaire intégrale ΔH_A *de la solution* A ($x = 0{,}666$, $T = 655$). — L'enthalpie molaire partielle de mélange de l'aluminium est donnée [2] indépendante de la température dans le domaine à deux phases (Al) + (Zn) entre 275 et 382°C, et égale à 2 045 cal. Pour la température 382°C, pour laquelle nous confondrons les données avec celles obtenues expérimentalement à 380°C, on obtient pour la quantité cherchée la valeur $\Delta H_A = 750$ cal/mole. Cette valeur impose à la courbe $\Delta H(x)$ une décroissance rapide et une courbure très grande à partir de la valeur $\Delta H(0{,}62) = 832$ [2], pour se raccorder tangentiellement à la droite représentant les variations de ΔH dans le domaine (Al) + (Zn). Nous avons cherché si la forme du diagramme de phase au point A confirmait ou infirmait ce résultat.

Le rapport des pentes des tangentes aux courbes d'équilibre aboutissant en A vérifie la relation [3]

$$(1)\quad \frac{a''(x_D - x_A)}{a'(x_E - x_A)} = \frac{(1 - x_D)[(h'_{Al} - h'^0_{Al})_A - (h'_{Al} - h'^0_{Al})_D] + x_D[(h'_{Zn} - h'^0_{Zn})_A - (h'_{Zn} - h'^0_{Zn})_D]}{(1 - x_E)[(h_{Al} - h^0_{Al})_E + L_{Al} - (h'_{Al} - h'^0_{Al})_A] + x_E[(h_{Zn} - h^0_{Zn})_E + L_{Zn} - (h'_{Zn} - h'^0_{Zn})_A]} = \frac{\Lambda_{AD}}{\Lambda_{AE}},$$

soit m la valeur du premier membre; nous pouvons la déduire directement du graphique, et calculer le second membre avec les valeurs numériques suivantes [2] :

$x_D = 0{,}975$ $\quad (h'_{Al} - h'^0_{Al})_D = 5\,755$, $\quad {}^*(h_{Al} - h^0_{Al})_E = 1380$, $\quad L_{Al} = 2\,580$ cal/mol ;

$x_E = 0{,}887$ $\quad (h'_{Zn} - h'^0_{Zn})_D = 0$, $\quad {}^*(h_{Zn} - h^0_{Zn})_E = 20$, $\quad L_{Zn} = 1\,740$ cal/mol.

$(h'_{Al} - h'^0_{Al\,A}) = 2\,045$, $\quad (h'_{Zn} - h'^0_{Zn})_A = 98$.

Les valeurs précédées d'un astérisque (*) proviennent de l'application d'un modèle strictement régulier à la solution liquide. Il vient $m = 0{,}111$, ce qui entraîne un rapport de pentes de 0,08, valeur qui ne concorde absolument pas avec la forme du diagramme.

En effet, la branche BA est pratiquement rectiligne et l'on peut estimer sa pente à 1480 à 2.10^{-2} près. Le solidus aboutissant en A est connu [1] à $\pm$ 3°C. En utilisant le dernier point expérimental, obtenu au titre 0,60, l'imprécision de température conduit à une variation de pente de l'ordre de $\pm$ 50. Nous avons pris la pente 600 en accord avec différents diagrammes. Le titre x_E est connu avec certitude, $x_A = 0,666$ et $x_B = 0,975$ sont des valeurs moyennes à 10^{-3} près.

On peut donc, d'après le diagramme, estimer $0,51 < m < 0,63$, ce qui n'est pas compatible avec la valeur 0,08, et nous amène à suspecter la valeur 2 045 cal donnée pour l'enthalpie partielle molaire de mélange d'aluminium dans le domaine (Al) + (Zn). Nous allons en chercher une autre en utilisant le diagramme de phase.

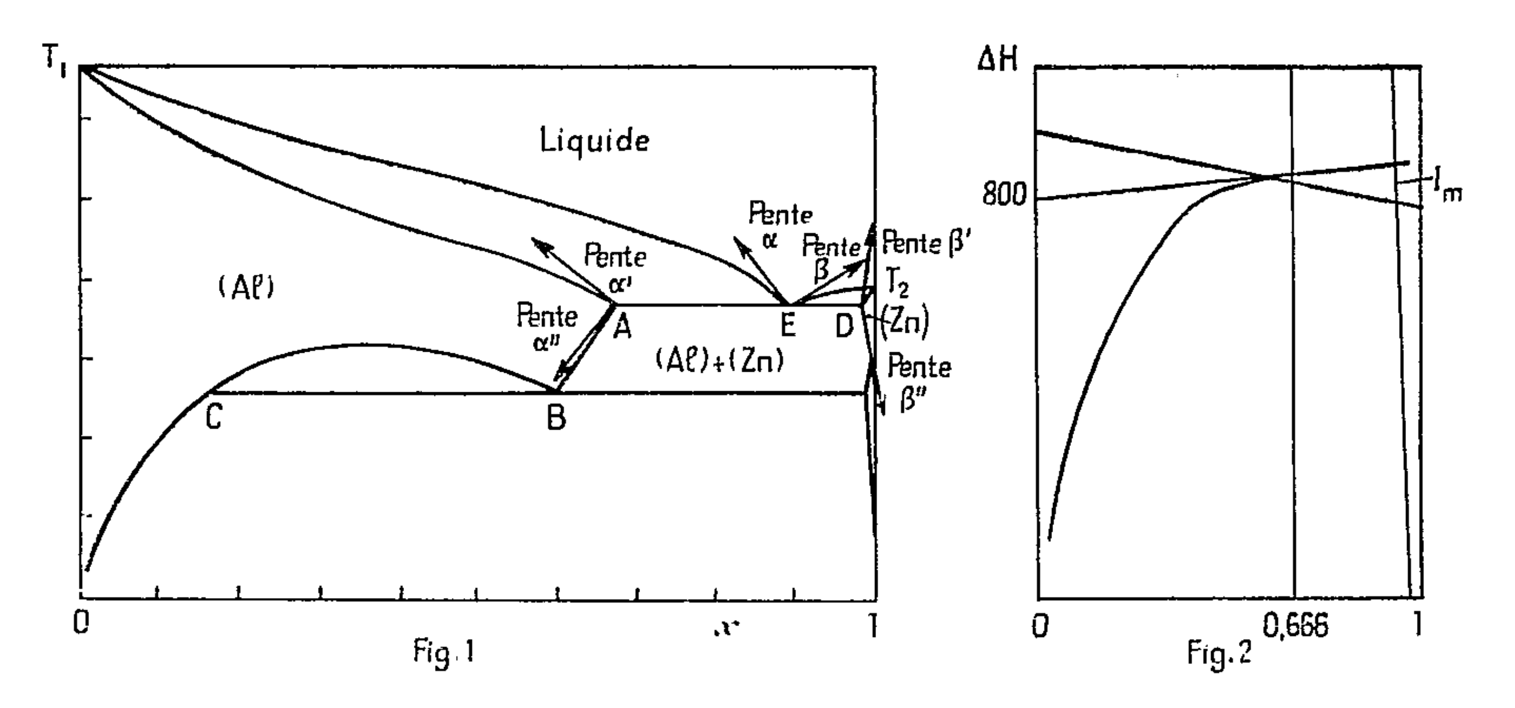


Fig. 1 Fig. 2

Prenant pour inconnues $X = (h'_{Al} - h'^{0}_{Al})_A$ et $Y = (h'_{Zn} - h'^{0}_{Zn})_A$, la relation (1) s'écrit :

$$(0,025 + 0,113\,m)\,X + (0,975 + 0,887)\,Y = 144 + 2010\,m \qquad (2)$$

qui représente, pour une valeur donnée de m, un faisceau de droites passant par un point fixe I_m.

Le problème revient, pour obtenir les valeurs X et Y convenables, à mener, de I_m, une tangente à la courbe $\Delta H(x)$, telle que le point de contact ait lieu au titre $x = 0,666$.

Lorsqu'on tient compte de l'erreur sur m, I_m se déplace sur une droite presque verticale, entre les ordonnées 780 et 870. Connaissant le dernier point de la courbe $\Delta H(0,62) = 832$, nous obtenons pour $\Delta H(0,666)$ les valeurs limites $825 < \Delta H(0,666) < 834$ (*fig.* 2). Nous adopterons les valeurs moyennes $\Delta H_A = 831$, soit $X = 850$, $Y = 825$.

Détermination de l'enthalpie partielle molaire de mélange d'aluminium dans le domaine (Al) + (Zn). — Calculons la valeur de $(h'^{(Al)+(Zn)}_{Al} - h'^{0}_{Al}) = W$. Supposant exacte la valeur 3 710 cal, obtenue [2] pour la quantité $(h'^{(Zn)}_{Al} - h'^{(Al)+(Zn)}_{Al})$ en étudiant les variations de $R \log N_{Al}$ *vs* (1/T) le long de DF, on peut écrire :

$$\Delta H(0,975) = 0,025(3710 + W) \quad \text{et} \quad \Delta H(0,666) = 63,2 + 0,334\,W,$$

soit $2\,280 < W < 2\,310$, supérieure de plus de 10 % à la valeur 2 045. Nous nous proposons d'essayer de confirmer cet intervalle par une manipulation à l'aide d'un microcalorimètre Calvet. En effet, si nous supposons toujours la quantité constante dans le domaine (Al) + (Zn) entre 275 et 382°C, l'enthalpie intégrale molaire de mélange au point B, quantité que nous pouvons atteindre expérimentalement, devrait, d'après le diagramme enthalpique, avoir une valeur ΔH_B telle que $955 < \Delta H_B < 970$ cal/mole alors qu'avec les données précédentes on devrait trouver 870 cal/mole.

Chaleurs partielles molaires de mélange au point B ($x = 0{,}594$, $T = 548$). — Pour $T = 548$°K le diagramme enthalpique est formé d'un segment de courbe et trois segments de droite. Il y a un point anguleux au titre 0,594 en raison de l'intersection des deux droites relatives aux deux régions successives à deux phases. La courbe $\Delta H(x)$ n'y admet plus de tangente, mais on peut calculer les enthalpies partielles molaires de mélange par une méthode analogue à celle du paragraphe précédent. On trouve $1560 < X' < 1645$, $460 < Y' < 530$ cal/mole.

Applications des résultats précédents à la solution eutectique E. — Cette étude va nous permettre de préciser la forme de la portion de solidus DT_2, qui, à notre connaissance n'a jamais été déterminée expérimentalement.

Étant donné la solution E, en équilibre thermique avec les solutions solides A et D, nous relions les pentes par la relation (3) ([3])

$$(3)\qquad \frac{(1-x)_E(h_{Al}-h'_{Al})}{x_E(h_{Zn}-h'_{Zn})}\,\frac{\alpha}{\beta}=\frac{1+\dfrac{\beta''}{\beta'}\,\dfrac{\Lambda_{DA}x_D}{(x_A-x_D)(h_{Zn}-h'_{Zn})}}{1+\dfrac{\alpha''}{\alpha'}\,\dfrac{\Lambda_{AD}x_A}{(x_A-x_D)(h_{Al}-h'_{Al})}},$$

avec, pour les pentes, les notations indiquées sur la figure, et Λ_{DA} obtenu en échangeant les rôles de A et D dans Λ_{AD}. Nous obtenons $\beta''/\beta' = -0{,}049$. Toutes les autres quantités sont déjà connues, nous mesurons $\beta'' = 5880$, d'où $\beta' = 1{,}2.10^5$, pente de la tangente au solidus au point D, pour $T = 655$°K, qui apparaît ainsi devoir être presque verticale.

Cette forme est d'ailleurs confirmée par l'application au voisinage de T_2 de la loi de Raoult pour le cas des solutions solides non négligeables; en effet, on trouve ainsi que le solidus présente une tangente initiale moins inclinée que la sécante DT_2.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) G. V. RAYNOR, *Annotated equilibrium diagrams*, Ints. Metals, Series n° 1, 1944.

(2) HILLIARD, AVERBACH et COHEN, *Acta Metallurg.*, 2, 1954, p. 621.

(3) R. HAGEGE, *Thèse* (sous presse).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la résistivité d'un conducteur par la méthode d'induction en courant continu : Application au contrôle de la pureté des métaux.* Note (*) de MM. **Pierre Margotin** et **Roger Durand**, transmise par M. Georges Chaudron.

On sait que la mesure de la résistivité des métaux, à basse température est une méthode à la fois sensible et pratique pour contrôler leur pureté. De nombreuses techniques ont été proposées ([1]) à ([6]). Pour les métaux non ferromagnétiques, la méthode inductive en courant continu ([7]) utilisée par Bean et al. est la plus intéressante car elle évite tout contact, tout effet de peau et permet un échantillonnage plus facile.

Tout conducteur soumis à un champ magnétique qu'on supprime brusquement, est le siège de courants de Foucault qui créent un champ magnétique tendant à s'opposer à la disparition du champ magnétique primaire. La théorie de Maxwell permet d'établir la loi de variation de l'intensité du champ magnétique dans le conducteur :

$$\frac{d\vec{B}}{dt} = \frac{10^9 \rho}{4\pi\mu} \nabla^2 \vec{B}$$

dans laquelle $\vec{B}$ est l'induction magnétique dans le métal, μ sa perméabilité magnétique et ρ sa résistivité.

Tableau I.

Comparaison des résistivités (en Ω-cm) *déterminées par les méthodes d'amplification galvanométrique* (*C. E. C. M. de Vitry*) *et d'induction* (*présente Note*) *sur des échantillons transmis par le Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry.*

Nature de l'échantillon.	Valeur des tables ρ(293°K).	Méthode par amplification galvanométrique. ρ(20°K).	ρ(20°K)/ρ(293°K).	Méthode d'induction. ρ(293°K).	ρ(20°K).	ρ(20°K)/ρ(293°K).
Aluminium raffiné, double électrolyse 99,995.....	$2,63.10^{-6}$	35.10^{-10}	1335.10^{-6}	$2,58.10^{-6}$	$33,0.10^{-10}$	1273.10^{-6}
Aluminium raffiné, double électrolyse, 99,996....	2,63 »	28 »	1064 »	2,58 »	28,3 »	1093 »
Aluminium (zone fondue) 99,9995............	2,63 »	15 »	575 »	2,58 »	16,3 »	632 »
Cuivre OFHC, 99,98....	1,72 »	$1,47.10^{-8}$	850.10^{-5}	1,74 »	$1,54.10^{-8}$	870.10^{-5}

Le coefficient de diffusivité $10^9 \rho/4\pi\mu$ permet de déterminer la résistivité massique ρ en considérant un métal non ferromagnétique ($\mu \neq 1$) et de résistivité isotrope. Nous avons réalisé un montage simple dans lequel une petite bobine secondaire entoure l'échantillon, l'ensemble est placé dans un solénoïde primaire.

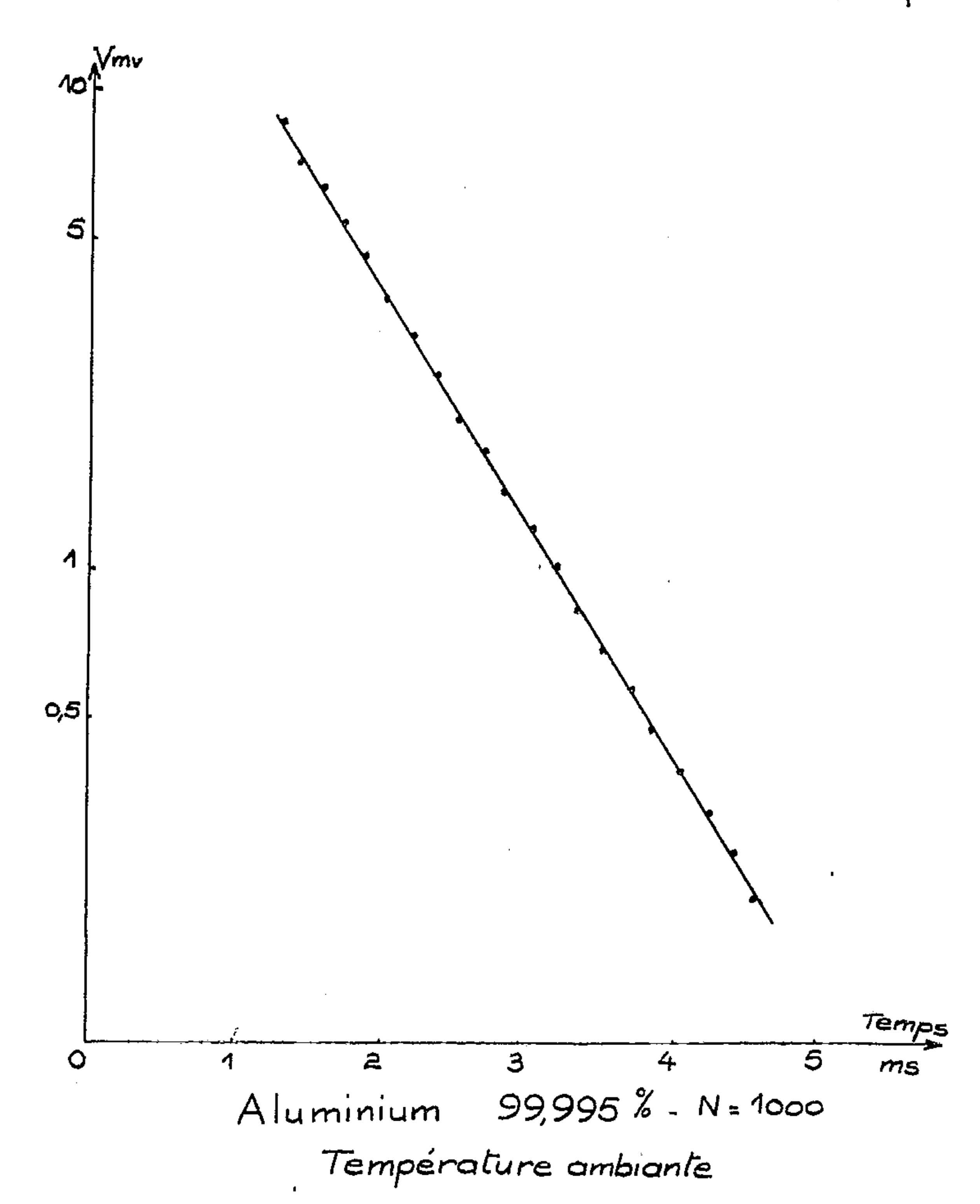
La chute du potentiel dans le circuit secondaire, étudiée sur oscilloscope, prend une allure générale exponentielle en fonction du temps et devient dans le cas d'échantillons de géométrie parfaitement définie une exponentielle simple. Après un temps égal au temps de relaxation τ, le voltage s'exprime :

— pour un échantillon de section circulaire par

$$V = 10 N \rho H_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \qquad \text{avec} \quad \tau = \frac{4\pi}{\lambda^2} \cdot 10^{-9} R^2 \frac{1}{\rho};$$

— pour un échantillon de section rectangulaire par

$$V = \frac{160}{\pi^3} \frac{a^2 + b^2}{ab} N \rho H_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \qquad \text{avec} \quad \tau = \frac{4}{\pi} \cdot 10^{-9} \frac{a^2 b^2}{a^2 + b^2} \frac{1}{\rho};$$



Aluminium 99,995 % - N = 1000

Température ambiante

λ est la racine de l'équation de Bessel d'ordre zéro; N, le nombre de spires du secondaire, le H_0, champ magnétique primaire.

Nous avons appliqué la méthode à des matériaux connus : aluminium (*fig.* 1) et cuivre; les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus par la méthode classique d'amplification galvanométrique de MacDonald et Caron (tableau I).

La mesure de résistivité par induction en courant continu a été appliquée avec succès aux métaux suivants : molybdène, niobium, tantale, vanadium et chrome. Leur purification a pu être suivie, ainsi la résistivité du molybdène fritté est de 20.10^{-8} Ω-cm à 20,4°K, elle passe à $4,02.10^{-8}$ Ω-cm pour le même échantillon fondu et s'abaisse à $1,49.10^{-8}$ Ω-cm après fusion par bombardement électronique.

Cette méthode non destructive permet de déceler l'hétérogénéité d'un échantillon; elle trouve une application de choix dans la mesure de la résistivité le long d'un barreau de zone fondue.

L'influence de la nature des impuretés sur la résistivité à basse température est actuellement étudiée pour le molybdène, le niobium, le tantale, le vanadium et le chrome.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) MAC DONALD et MENDELSOHN, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 202, 1950, p. 103.

(2) M. CARON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1069; *Thèse*, Paris (*Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 328, 1955.

(3) F. MONTARIOL, *Coll. Inter. du C. N. R. S.*, Paris, 12-14 octobre 1959, XC, p. 45-77 (1960).

(4) G. J. VAN DEN BERG, *Institut Internat. du Froid*, Annexes 2, 1956, p. 31-37.

(5) V. B. ZERNOV et YU. V. SHARVIN, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 36, n° 4, 1959, p. 737-741.

(6) J. E. ZIMMERMAN, *Rev. Sc. Instr.*, 32, n° 4, 1961, p. 403-405.

(7) C. P. BEAN, R. W. DE BLOIS et L. B. NESBITT, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 12, 1959, p. 1976-1980.

(*Établissements Kuhlmann, Laboratoire Central de Recherches, 95, rue Danton, Levallois-Perret, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la précristallisation des solutions sursaturées de saccharose.* Note (*) de M. **Nicolas Tikhomiroff**, présentée par M. Georges Champetier.

La chromatographie sur papier permet de suivre l'évolution dans le temps des solutions sursaturées de saccharose par suite de la variation du coefficient de diffusion dans le papier.

Ce coefficient est donné par la relation $D = (a/\eta).(\gamma/d) + b$, où a et b, constantes pour un papier donné; γ, η et d, respectivement la tension superficielle, le coefficient de viscosité et la densité de la solution.

A. Nous avons préparé des solutions pouvant cristalliser d'une façon spontanée à la température ambiante. On dépose sur du papier, à intervalles réguliers, une goutte de la solution en cours d'évolution. On laisse la diffusion s'opérer pendant 1 h, on révèle en pulvérisant d'abord une solution de nitrate d'argent dans de l'acétone, puis une solution de soude dans de l'éthanol. 10 mn après la dernière pulvérisation, apparaissent deux taches concentriques de colorations différentes. La tache interne est constituée, de saccharose cristallisée, la tache externe est due à la solution qui a diffusé. Nous avons constaté avec toutes les solutions la même variation des diamètres des taches.

1° Les diamètres des taches internes restent constants puis augmentent brusquement et atteignent un maximum; ils diminuent, ensuite jusqu'à un minimum, puis reprennent une valeur constante, la valeur maximale de ces diamètres peut atteindre le triple de la valeur minimale et être le double de la valeur initiale (*fig.* 1, I).

2° Les diamètres des taches externes passent par un minimum, puis augmentent pour se fixer à une valeur constante (*fig.* 1, II).

3° Le rapport : diamètre de la tache externe/diamètre de la tache interne diminue avant la cristallisation, puis augmente au moment de la cristallisation pour tendre ensuite vers une limite (*fig.* 1, III).

B. Confirmation des résultats obtenus. — Les résultats qui viennent d'être exposés ont été confirmés par deux autres méthodes : la chromatographie sur papier par élution et la mesure des densités optiques. Ces deux dernières méthodes ont été utilisées en synchronisme avec la chromatographie par diffusion.

a. Chromatographie sur papier par élution ascendante. — Nous étudions l'entraînement par un solvant de la solution de saccharose déposée sur du papier. Sans laisser à la solution le temps de sécher, on plonge une extrémité de la feuille dans le solvant qui entraîne la solution de saccharose. On suit dans le temps l'évolution de la solution en déterminant les différentes valeurs du R_f obtenues.

Les variations de ce coefficient coïncident avec la variation du diamètre des taches internes. Au début, il reste constant, il augmente en même temps que le diamètre des taches internes et diminue au moment de la cristallisation pour se maintenir, ensuite, à une valeur constante.

b. Mesures des densités optiques. — Elles ont été mesurées par transmission. Leurs variations coïncident avec celles des diamètres des taches internes et du coefficient R_f.

Au début, la densité optique reste constante. Au moment où les diamètres des taches internes et le coefficient R_f augmentent, la densité optique de la solution diminue : la solution devient plus transparente avant la cristallisation.

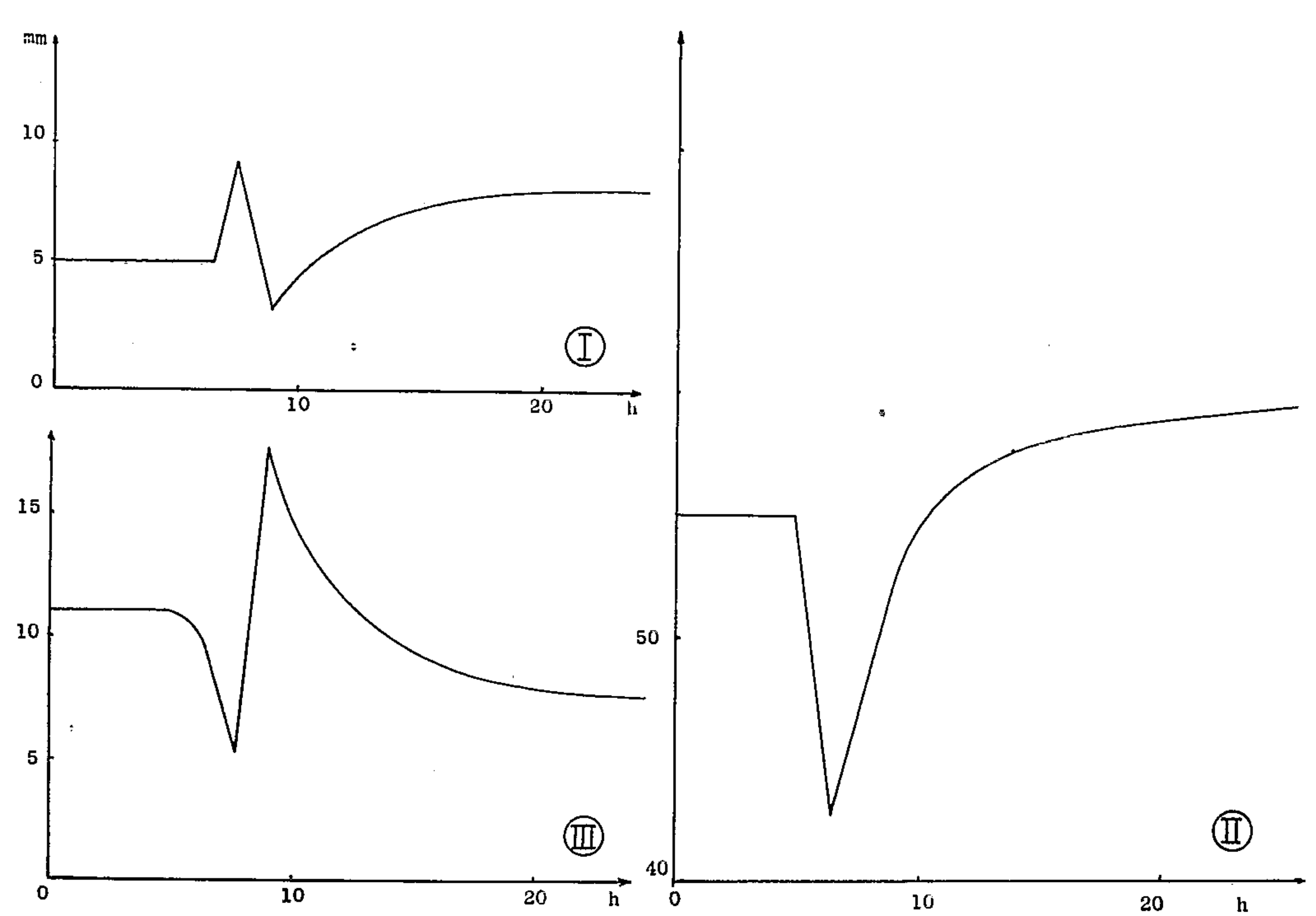


Fig. 1. — Évolution d'une solution sursaturée de saccharose au cours du temps étudiée par chromatographie sur papier par diffusion.

Courbe I : Diamètres des taches internes.
» II : Diamètres des taches externes.
» III : Rapport R diamètres taches externes/taches internes.

La densité optique augmente lorsque les diamètres des taches internes et le coefficient R_f diminuent, c'est-à-dire, au moment de la cristallisation : la solution devient turbide par suite de la formation des cristaux.

Après la fin de la cristallisation, la densité optique diminue et se stabilise à une valeur généralement plus faible qu'au début de l'expérience : les cristaux ont sédimenté et il reste une solution limpide.

La diminution de la densité optique avant la cristallisation peut s'expliquer par un phénomène de mise en ordre des molécules avant la formation des cristaux.

D. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Les résultats enregistrés semblent confirmer les hypothèses émises par E. Calvet et son école à l'occasion de l'étude des phénomènes de vieillissement des solutions alumino-sodiques.

E. Calvet admet qu'avant l'apparition des cristaux dans la solution, il y a formation des microgermes à partir d'essaims qui se condensent pour une valeur critique de cet état condensé (1).

Dans les solutions sursaturées de saccharose, les phénomènes semblent être analogues. Nos travaux ont fait apparaître une période de précristallisation, qui expliquerait, selon Dedek (2) la formation spontanée des cristaux de saccharose dans les solutions sursaturées de saccharose.

Une étude au calorimètre des phénomènes de chromatographie sur papier des solutions sursaturées de saccharose est, à l'heure actuelle, en cours. Les résultats seront exposés dans une prochaine publication.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) E. CALVET et P. BOIVINET, H. THIBON et A. MAILLARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 402.

(2) J. DEDEK, *Comptes rendus de la VIIe Assemblée de la Commission internationale technique de Sucrerie de Betterave* (*C. I. T. S.*), février 1953.

(*Institut de Calorimétrie et de Thermogenèse, C. N. R. S., Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude du système binaire eau-potasse dans la région des faibles teneurs en eau.* Note (*) de M. **Maurice Michaud**, transmise par M. Georges Chaudron.

Cette étude vient préciser l'aspect du système binaire H_2O-KOH pour les mélanges très riches en potasse. La température de la transformation de la potasse varie avec la teneur en eau. Tout se passe comme si d'étroites zones de solutions solides existaient aussi bien pour la variété α que pour la variété β de KOH.

On connaît depuis longtemps, deux variétés polymorphiques de la potasse. La variété stable, à la température ordinaire, (KOH α) possède une maille orthorhombique dont les paramètres ont été déterminés par Ernst et Schroben ([1]). L'autre variété β stable au-dessus de 250° consiste en un arrangement cubique à faces centrées du type NaCl (Teicher et Klemm) ([2]).

La température de la transformation a été déterminée par de nombreux auteurs : 248° (von Hevesy) ([3]); 249° (Seward et Martin) ([4]); 256° [Diogenov ([5]), Unzhakov ([6])]; 240° (Khitrov) ([7]); 242° (Rollet et coll.) ([8]), ([9]).

Ces derniers auteurs ont remarqué un relèvement de la température de transformation avec la présence de petites quantités d'eau.

Pour préciser l'aspect de cette transformation, j'ai repris l'étude du système binaire H_2O-KOH ([10]) en me limitant aux mélanges compris entre les compositions pondérales 90 et 100 % de KOH.

La méthode expérimentale mise en œuvre est l'analyse thermique directe utilisée tant à l'échauffement qu'au refroidissement. Ces deux processus se complètent, et, dans la plupart des cas, fournissent pour cette transformation des températures qui ne diffèrent pas plus d'un demi-degré.

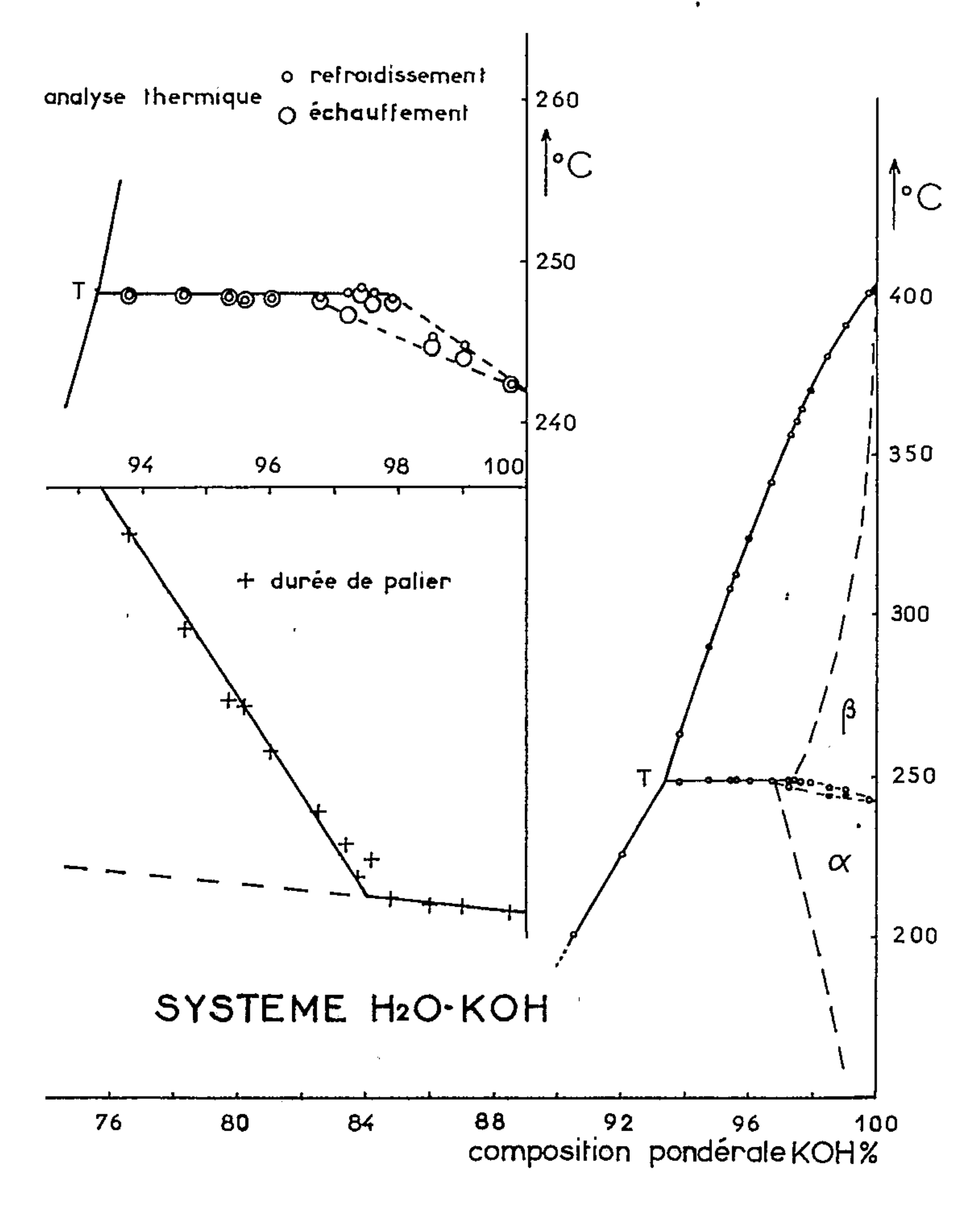
L'appareillage doit résister à l'action corrosive de la potasse aux environs de 500° et permettre la réalisation des mesures à l'abri de l'humidité, de l'anhydride carbonique et de l'oxygène. L'argent est le métal qui résiste le mieux à la potasse fondue. Il a été utilisé sous forme de tubes laboratoires de 7 cm de longueur et de 2 cm de diamètre. Ce tube est enfermé dans un cylindre de verre pyrex muni d'un bouchon rodé comportant, d'une part le passage d'un couple en alliage B. T. E.-C. T. E., d'autre part des tubulures permettant la circulation d'un courant d'azote.

Le produit de départ est une potasse humide débarrassée du carbonate que contient toujours le produit commercial même réputé pur (environ 1 %) ([8]).

Dans une première opération, on procède à la déshydratation par chauffage, dans un courant d'azote. On élève très lentement la température jusqu'aux environs de 250°. On arrête le passage de l'azote au bout d'un temps tel qu'une certaine quantité d'eau subsiste encore, correspondant à peu près à la concentration cherchée. On fond rapidement le produit et l'on met en œuvre l'analyse thermique, d'abord par refroi-

dissement puis par échauffement, en opérant toujours de façon identique afin de pouvoir exploiter la durée des paliers d'invariance (même masse de mélange, même vitesse de refroidissement ou d'échauffement). Pendant la durée de ces deux mesures consécutives (1 à 2 h) la teneur en eau ne varie sensiblement pas.

Pour atteindre la potasse anhydre, la déshydratation demande plusieurs jours de chauffage vers 350-400° dans le courant d'azote.



La composition du mélange (teneur en eau) est établie après chaque mesure, par titrage. Ce dosage, qui sacrifie le mélange de potasse mis en œuvre, n'est plus nécessaire, une fois qu'est établie la branche de liquidus qui descend du point de fusion de la potasse anhydre (404°). Il suffit alors de mesurer la température de fin de fusion du mélange mis en œuvre. La forte inclinaison de cette branche de liquidus donne à la détermination de la teneur en eau une bonne sensibilité.

Les résultats de ces mesures sont représentés par la figure 1. La partie agrandie, à gauche de la figure, montre l'étude de la transformation avec en dessous, les résultats de l'examen calorimétrique du palier de la transformation.

Celle-ci se manifeste par de beaux paliers d'invariance qui, aussi bien à l'échauffement qu'au refroidissement, se placent à la même température : $248,0 \pm 0^{\circ},3$ dans tout l'intervalle de composition compris entre 93,3 et 97,5 % de potasse. La reproductibilité du palier se retrouve encore avec la potasse rigoureusement anhydre mais à une autre température $242,0 \pm 0^{\circ},3$.

Dans la zone des compositions comprises entre 97,5 et 100, ces paliers sont légèrement inclinés et une différence est notée entre les températures observées à l'échauffement et au refroidissement. Ces dernières sont toujours un peu au-dessus des autres.

Le graphique, qui donne les durées de palier (*fig.* 1), se compose de deux segments de droite; l'un est relatif à la zone des paliers à 248° (entre 93 et 97,5 %). L'autre segment de 97,5 à 100 est peu incliné et semble fournir par extrapolation une longueur de palier nulle pour la composition zéro.

Tout se passe comme si, entre les compositions 97,5 et 100 % et aux températures inférieures à 242°, on était en présence d'une phase solide unique : une solution solide d'eau et de potasse. Cette solution solide affecte aussi bien la variété β que la variété α de la potasse. Le domaine le plus grand est celui de la solution solide α qui, à 248°, s'étend jusqu'à 2,5 % d'eau. Par contre, ce domaine devient insignifiant à la température 99°, qui est celle de l'eutexie $KOH\alpha + KOH.H_2O$. En effet, l'étude calorimétrique de l'invariant 99° montre que c'est de la potasse sensiblement anhydre qui intervient alors comme phase solide.

Cette étude a permis de préciser les coordonnées du point de transition T : 248° et 93,3 %.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) ERNST et SCHROBEN, *Nachr. Ak. Wiss. Gottingen. Math. Ph. Ch. Abt.*, n° 2, 1947, p. 49.
(2) TEICHER et KLEMM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 243, 1939, p. 138.
(3) VON HEVESY, *Z. Phys. Chem.*, 73, 1910, p. 667.
(4) SEWARD et MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3564.
(5) DIOGENOV, *Dokl. Akad. Nauk. U. S. S. R.*, 78, 1951, p. 697.
(6) UNZHAKOV, *Dokl. Akad. Nauk. U. S. S. R.*, 87, 1952, p. 791.
(7) KHITROV, KHITROVA et KMELKOV, *Zur. obsch. Khim.*, 23, 1953, p. 1630.
(8) ROLLET, COHEN-ADAD et CHOUCROUN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 146.
(9) COHEN-ADAD, MICHAUD, SAID et ROLLET, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 356.
(10) COHEN-ADAD et MICHAUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2569.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'origine des textures de recristallisation à l'aide de bicristaux d'aluminium.* Note (*) de MM. **André Hamelin** et **Claude Goux**, transmise par M. Georges Chaudron.

La texture de recristallisation d'un échantillon polycristallin est souvent analogue à la texture d'écrouissage. On a montré que ce phénomène ne peut s'expliquer par une similitude d'orientation entre les germes de recristallisation et les cristaux écrouis dans lesquels ils ont pris naissance : les orientations des germes et des cristaux écrouis ont entre elles un rapport assez bien défini mais sont toujours très différentes.

De nombreux travaux ont montré que la texture de recristallisation d'un échantillon polycristallin est souvent analogue à sa texture d'écruissage ([1]), ([2]), ([3]) : il en résulte que dans l'échantillon recristallisé les orientations des cristaux sont statistiquement voisines des orientations des cristaux dans l'échantillon écroui.

Nous avons cherché à préciser le mécanisme de ce phénomène à l'aide de monocristaux et de bicristaux orientés d'aluminium, en essayant de voir dans quelle mesure l'orientation des cristaux recristallisés reflétait celle des cristaux écrouis. Nos échantillons étaient préparés à partir d'un aluminium de titre conventionnel 99,9 %, par fusion et solidification progressive dans un four à vide ([4]).

Dans une première série d'expériences nous avons utilisé des plaquettes monocristallines dont l'axe et le plan étaient parallèles respectivement à une rangée et un plan réticulaire du type (001). Chaque échantillon, écroui par traction de 40 à 50 %, est débarrassé de ses extrémités, qui ont subi l'empreinte des mordaches, par découpage électrolytique ([4]), puis soigneusement décapé à l'eau régale fluorée. Souvent, un recuit, à la température de 600°C environ, ne provoque pas la recristallisation de ces éprouvettes qui, alors, polygonisent ([5]), ([6]). La recristallisation, lorsqu'elle se produit, ne donne qu'un ou deux cristaux. Nous avons pu déterminer ainsi l'orientation des germes de recristallisation à l'abri de nombreux phénomènes parasites : en particulier, dans un échantillon recuit comportant plusieurs cristaux, l'orientation de la plupart d'entre eux peut avoir été influencée non seulement par l'orientation de la matrice écrouie, mais aussi par la présence des grains déjà recristallisés.

Répétées sur 25 échantillons, ces opérations nous montrent que les germes de recristallisation ne sont pas orientés au hasard par rapport à la matrice écrouie. Dans le triangle stéréographique de la figure 1, on a indiqué, pour chaque germe, l'orientation de la normale au plan de la plaquette monocristalline initiale : les points représentatifs de ces orientations se groupent dans une région assez bien délimitée.

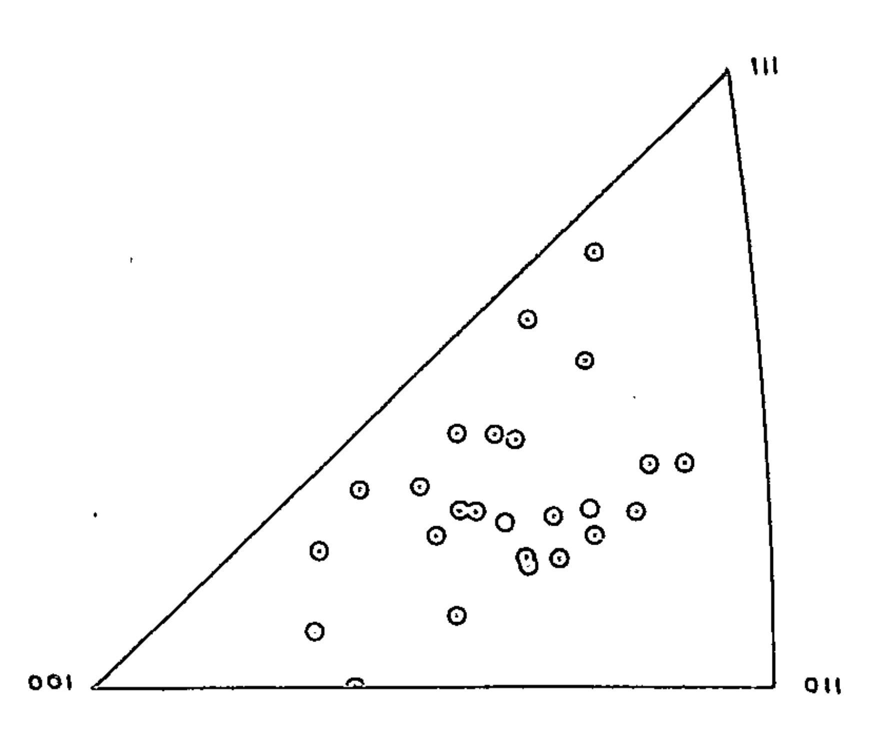


Fig. 1. — Orientation des germes de recristallisation :
chaque point représente, pour un germe, l'orientation de la normale au plan de l'échantillon.

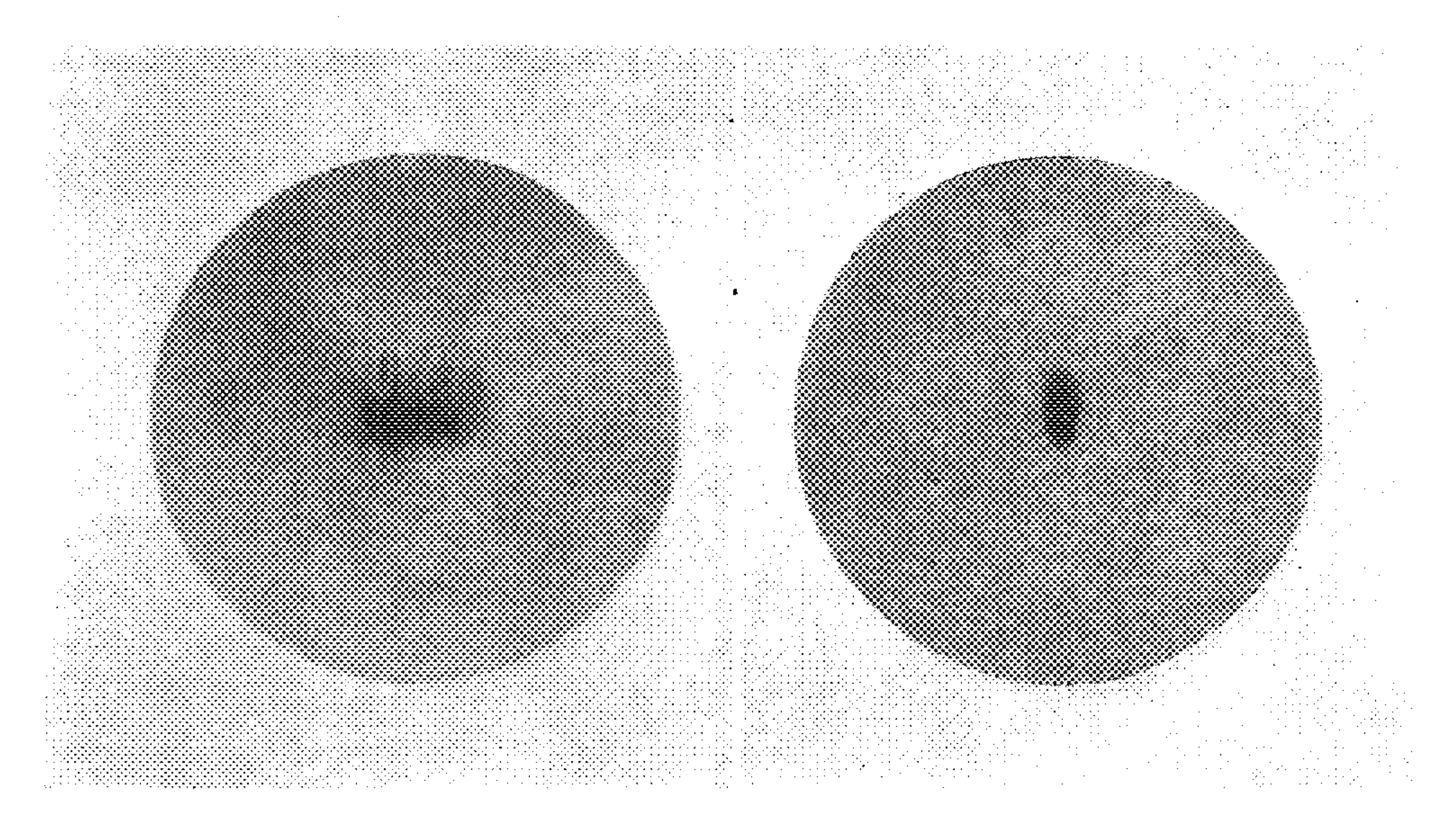


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Tache (001) du cristal polygonisé.
Fig. 3. — Tache (001) du cristal recristallisé.

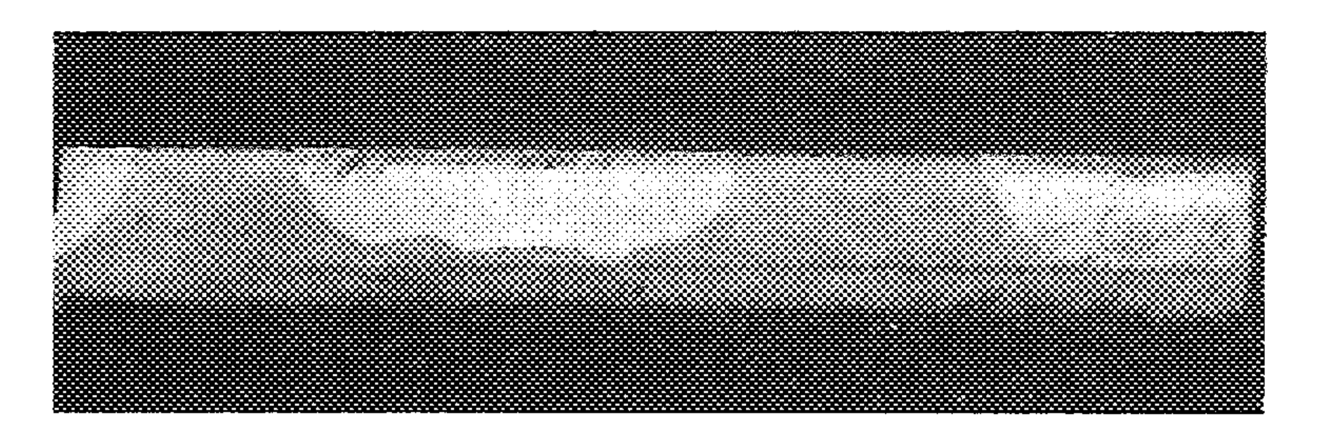


Fig. 4. — Le joint qui occupait initialement le milieu de l'échantillon a profondément migré à l'intérieur de l'un des cristaux.

Dans ce diagramme, le monocristal initial est représenté par le point [001]. On constate ainsi qu'en moyenne, les orientations des germes d'une part et celles de la matrice écrouie d'autre part, diffèrent sensiblement. Ce processus ne nous semble donc pas susceptible d'expliquer la similitude des textures d'écrouissage et de recristallisation. D'autres mécanismes doivent donc intervenir et nous avons observé entre autres que le phénomène de « croissance induite » (7) pouvait prendre une ampleur considérable.

Des bicristaux dans lesquels les cristaux constituants sont désorientés de 45° par rapport à un axe commun longitudinal du type [001], ont été étirés de 30 % environ. Des échantillons de 3 cm de longueur, découpés électrolytiquement puis soigneusement décapés ont été recuits à la température de 600°C. Dans ces conditions, un échantillon sur deux, en moyenne, se transforme en un monocristal par migration du joint. L'un des cristaux a polygonisé tandis que l'autre, entièrement balayé par la surface de joint, a été remplacé par un cristal recristallisé ayant évidemment la même orientation que son voisin polygonisé. Les figures 2 et 3 montrent, agrandies, les taches (001) des diagrammes de Laue en retour obtenus respectivement sur la partie polygonisée et sur la partie recristallisée du nouveau monocristal.

La figure 4 montre le résultat obtenu par recuit d'un bicristal mesurant, après découpage électrolytique, 9 cm : l'un des cristaux a, par migration du joint, largement empiété sur le domaine de son voisin. Aucun germe de recristallisation n'est apparu dans le joint de grains : nous avons effectivement constaté que, même pour des bicristaux fortement écrouis, le joint n'est pas le siège privilégié de la formation des germes de recristallisation.

Nous pouvons donc penser que dans un échantillon polycristallin, de nombreux grains recristallisés pourront avoir exactement l'orientation des grains écrouis qui se seront développés par migration induite du joint. Ce processus n'amène d'ailleurs pas forcément un grossissement du grain, un cristal écroui qui se développe d'un côté pouvant être, partiellement au moins, absorbé par un autre cristal écroui (6). La similitude des textures d'écrouissage et de recristallisation s'explique ainsi facilement.

Nous nous proposons de poursuivre cette étude en ayant recours en particulier à des aluminiums de haute pureté.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) F. Göler et G. Sachs, *Z. Metallkunde*, 19, 1927, p. 90.
(2) E. Shmid et G. Wassermann, *Z. techn. Physik*, 9, 1928, p. 106.
(3) P. A. Beck et H. Hu, *Trans. A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 1215.
(4) C. Goux et J. Montuelle, *Rev. Mét.*, 56, 1959, p. 497.
(5) J. Talbot, C. de Beaulieu et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 818.
(6) J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1167.
(7) P. A. Beck et P. R. Sperry, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 150.

(*Laboratoire de Métallurgie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une méthode rapide mais approximative de détermination de la teneur en zinc dans les alliages zinc-cobalt.* Note (*) de MM. **Muhammad Yunus** et **Claude Decroly**, transmise par M. Georges Chaudron.

Au cours d'une recherche effectuée par l'un de nous (M. Yunus) sur l'électrodéposition du cobalt [1] en présence de zinc, nous avons constaté qu'il n'existait pas de méthode rapide de dosage du zinc dans les alliages zinc-cobalt. Nous avons commencé par utiliser une méthode gravimétrique, longue et délicate, mais, par la suite, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'utiliser une méthode d'analyse plus rapide basée sur la volatilité relativement élevée du zinc.

En principe, cette méthode consiste à chauffer les alliages zinc-cobalt dont on veut déterminer la teneur en zinc à une température inférieure à la température de fusion du cobalt (1480°C), sous un vide très poussé. Nous donnons ci-après le détail de la technique utilisée ainsi que les résultats obtenus.

On utilise un four à vide à tube de quartz du type bien connu. Le vide est obtenu au moyen d'une pompe à diffusion et d'une pompe mécanique et il peut descendre à 10^{-4} mm de mercure à chaud. Le four est chauffé par induction à moyenne fréquence, le suscepteur étant un cylindre de graphite.

Les alliages étudiés ne contenant que du zinc et du cobalt, la technique expérimentale s'en est trouvée simplifiée.

On prend deux échantillons du même alliage. L'un des échantillons est analysé par voie chimique, l'autre par vaporisation du zinc.

L'analyse chimique a porté uniquement sur le cobalt, en utilisant une méthode polarographique rapide proposée par Waters et Kolthoff [2]. Comme l'alliage ne contient que du zinc et du cobalt, la teneur en zinc est déterminée par différence.

Tableau I.

N° de l'alliage.	Poids initial de l'alliage (g).	Poids final de l'alliage après traitement sous vide (1200°C-1 h) (g).	Perte de poids (g).	Teneur en zinc d'après la perte de poids (%).	Teneur en zinc par différence sur la teneur en cobalt déterminée par analyse (%).
1	1,4869	1,4721	0,0148	1,0	0,63
2	2,1096	2,0934	0,0162	0,77	0,78
3	1,5135	1,0792	0,4343	28,7	29,6
4	2,4773	0,5183	1,9510	79,0	79,3
5	3,4009	0,2429	3,1580	95,8	96,2

Pour déterminer la teneur en zinc par la technique d'évaporation, l'échantillon d'alliage est pesé dans un creuset d'alumine taré puis il est placé dans le four. Après avoir fait le vide jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure, on porte l'échantillon à la température voulue pendant un temps déterminé, ces deux grandeurs ayant été évaluées comme il sera dit ci-après. La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre optique à filament disparaissant.

Après refroidissement sous vide, le creuset contenant l'échantillon est retiré du four et la pesée de l'échantillon permet d'évaluer la perte de poids de celui-ci. On admet que cette perte de poids correspond au zinc évaporé et permet donc d'évaluer la teneur en zinc. On peut alors faire la comparaison entre la teneur en zinc déterminée par l'analyse chimique et celle déterminée par la méthode physique.

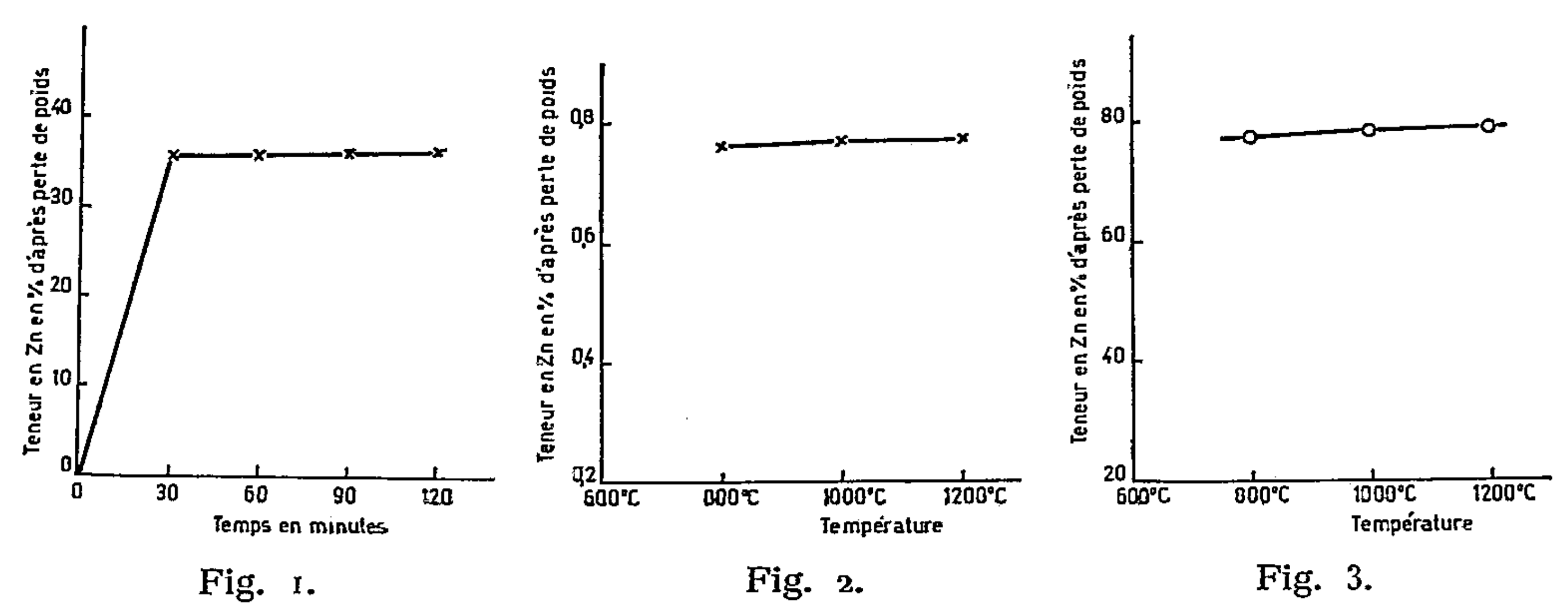


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Évolution en fonction du temps de la teneur en zinc d'un alliage zinc-cobalt chauffé sous vide à 1000°C.

Fig. 2. — Évolution en fonction de la température de la teneur en zinc d'un alliage zinc-cobalt à environ 0,78 % de zinc chauffé sous vide pendant 2 h.

Fig. 3. — Évolution en fonction de la température de la teneur en zinc d'un alliage zinc-cobalt à environ 80 % de zinc chauffé sous vide pendant 2 h.

Pour juger de la précision de la méthode proposée il fallait déterminer la durée du chauffage et la température convenant le mieux. Pour déterminer le temps nécessaire pour éliminer tout le zinc contenu dans un échantillon d'alliage, on a chauffé cet échantillon à 1000°C en déterminant la perte de poids toutes les demi-heures. La figure 1 montre que, à cette température, la perte de poids exprimée en pourcentage de zinc est pratiquement constante après une demi-heure de chauffage.

L'influence de la température pour une durée de chauffage donnée a été également étudiée. On a choisi trois températures : 800, 1000 et 1200°C, la durée du chauffage étant de 2 h. Les résultats obtenus pour deux alliages de composition très différente sont portés en diagramme, (*fig.* 2 et 3). Sur la figure 2 on voit ce qui se passe pour un alliage contenant un peu moins de 0.8 % de zinc et sur la figure 3 pour un alliage contenant au voisinage

de 80 % de zinc. Comme on peut le voir, dans les conditions de durée choisie pour les essais, la perte de poids varie assez peu entre 800 et 1200°C mais afin d'assurer une élimination complète du zinc en 2 h, il est préférable de travailler à 1200°C.

Une série d'essais a alors été effectuée avec des alliages de diverses compositions en chauffant sous vide à 1200°C pendant 1 h. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.

La comparaison des nombres des deux dernières colonnes montre que la concordance des résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse, sans être parfaite, est néanmoins suffisante pour la détermination rapide de l'ordre de grandeur de la teneur en zinc. Il y a lieu de noter également que la différence entre les résultats obtenus par chacune des méthodes peut provenir de l'hétérogénéité chimique des échantillons soumis à l'analyse. Dans une autre publication nous montrerons que cette hétérogénéité chimique peut, dans certains cas, être très importante et rendre, par conséquent, l'échantillonnage fort délicat. Il faut noter également que la méthode physique proposée pourrait convenir pour des alliages contenant, outre le zinc, d'autres métaux que le cobalt. Dans ce cas, l'analyse chimique ne serait plus aussi simple que lorsqu'il n'y a que du zinc et du cobalt et l'avantage de la méthode physique serait encore plus marqué.

L'étude expérimentale de la détermination de la teneur en zinc d'alliages zinc-cobalt par évaporation du zinc sous vide poussé montre qu'en évaluant la perte de poids d'échantillons d'alliages portés à 1200°C pendant 1 h, on peut établir la teneur en zinc avec une bonne approximation et beaucoup plus rapidement que par n'importe quelle méthode chimique.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) M. YUNUS, *Influence of Zinc on the electrowinning of cobalt* (*Thèse* présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en sciences appliquées, Bruxelles, juin 1961).

(2) J. L. WATERS et I. M. KOLTHOFF, *Analytical Chemistry*, 21, 1949, p. 1466.

(*Université Libre de Bruxelles,*
Laboratoire de Métallurgie et d'Électrochimie.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur trois combinaisons formées par le sulfure* CrS, *et appartenant à la série des spinelles.* Note (*) de MM. **Jean Flahaut**, **Louis Domange**, Mlle **Micheline Guittard** et M. **Said Fahrat**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le sulfure de chrome II (CrS) ne se combine qu'avec les sulfures des éléments du groupe III de la classification périodique. Parmi les composés obtenus, $CrAl_2S_4$, $CrGa_2S_4$ et $CrIn_2S_4$ sont des spinelles; la détermination du type structural n'est possible qu'avec le premier et le troisième, dans lesquels la distribution des cations est inverse.

Le sulfure de chrome ne se combine qu'à un petit nombre de sulfures métalliques. Houdard [1] a tout d'abord préparé $CrAl_2S_4$, que l'un d'entre nous [2] a montré être un spinelle. Nous avons repris cette étude et préparé pour la première fois les spinelles $CrGa_2S_4$ et $CrIn_2S_4$, que nous décrirons dans cette Note. D'autre part, les diagrammes de phases des systèmes $CrS-Y_2S_3$ et $CrS-La_2S_3$ [3] révèlent plusieurs composés définis, dont CrY_2S_4 et $CrLa_2S_4$, mais leur type cristallin est différent de celui des spinelles. Toutes les tentatives de combinaisons de CrS à d'autres sulfures métalliques ont échoué. Il résulte ainsi de nos essais que le sulfure CrS ne se combine qu'aux sulfures des éléments trivalents de la colonne III de la classification périodique [4].

Préparation. — Pour préparer le composé $CrAl_2S_4$, nous avons cherché à éviter la manipulation de sulfure d'aluminium, trop altérable à l'air. Nous nous sommes adressés à l'action de l'hydrogène sulfuré, à haute température (1250-1300°C), sur un mélange de chrome et d'aluminium métalliques, ou sur un mélange de CrS et d'aluminium. Signalons qu'à des températures aussi élevées, la sulfuration directe du chrome ne conduit pas à Cr_2S_3, mais à un composé plus pauvre en soufre, assez proche de CrS : il n'est donc pas étonnant qu'il se forme en présence d'aluminium, un dérivé du chrome II.

Les composés $CrGa_2S_4$ et $CrIn_2S_4$ ne peuvent être préparés comme le précèdent, car à la température de l'expérience, le sulfure de gallium Ga_2S_3 et le sulfure d'indium In_2S_3 se vaporisent et se dissocient partiellement. Nous avons opéré en ampoule de silice scellée sous vide, en mettant en présence les deux sulfures constituants. Il est nécessaire pour obtenir la combinaison, d'atteindre une température au moins égale à 1300°C, qui est maintenue pendant 2 h. On termine par un recuit vers 800°C, car lorsque les produits sont refroidis brusquement depuis la température de 1300°C les diagrammes de rayons X ont des raies floues difficiles à lire.

Propriétés. — Les trois composés précédents ont une couleur noire. Ils sont inaltérables à l'air, pratiquement insolubles dans l'acide chlorhydrique dilué, et assez rapidement attaqués par l'acide nitrique. Ils ne

libèrent pas CrS au cours de cette réaction, contrairement à ce qu'avait cru Houdard ([1]) dans le cas de $CrAl_2S_4$.

Les diagrammes de rayons X présentent les extinctions caractéristiques des spinelles. Les paramètres des réseaux ont été évalués à l'aide de diagrammes en retour, sur les raies d'indices les plus élevées.

	a(Å).	d(calculée).	d_4^0.
$CrAl_2S_4$	9,914	3,19	3,01-3,09
$CrGa_2S_4$	9,95	4,31	–
$CrIn_2S_4$	10,59	4,58	4,48

Étude structurale. — Dans le cas du composé $CrGa_2S_4$, les facteurs de diffusion atomique des ions Cr^{2+} et Ga^{3+} sont très voisins l'un de l'autre, et il n'est pas possible de déterminer le type de distribution des cations. Nous n'avons pu conduire ce calcul que pour les deux autres composés.

Une première estimation du type structural a été effectuée par la comparaison des intensités calculées et des intensités expérimentales pour les vingt premières raies des diagrammes de rayons X. Dans les deux cas la structure est inverse, le chrome occupant les positions octaédriques : $Al(CrAl)S_4$ et $In(CrIn)S_4$.

De plus, la coïncidence n'est bonne que si le paramètre u fixant la position du soufre est voisin de 0,385.

Nous avons calculé ce paramètre u, en utilisant le rapport des intensités des raies (440) et (333)-(511), qui varie fortement avec u et est peu influencé par le type structural. On trouve 0,384 pour $CrAl_2S_4$, 0,387 pour $CrGa_2S_4$ et 0,386 pour $CrIn_2S_4$, avec une approximation voisine de 1 % dans le premier cas et moins bonne pour les suivants.

Nous avons enfin précisé la détermination du type structural par l'étude du rapport des intensités des raies (400) et (422), peu modifié par des variations du paramètre u. La raie (422) ne possède une intensité suffisante pour une évaluation précise qu'avec le spinelle $CrIn_2S_4$ et le calcul n'a été conduit que dans ce cas. On trouve les valeurs suivantes de ce rapport : observée, 2,05; calculée pour le spinelle direct, 17,6; calculée pour le spinelle inverse, 1,15.

La structure est donc bien inverse, mais l'écart entre les valeurs théorique et expérimentale permet de penser que le spinelle $CrIn_2S_4$ possède une structure partiellement désordonnée.

Une étude comparable effectuée sur les séléniures de même formule globale ne permet pas de caractériser des composés de même type.

Domaine d'homogénéité In_2S_3-$CrIn_2S_4$. — Le sulfure d'indium In_2S_3 possède une structure de haute température du type spinelle, lacunaire en cations, pour laquelle nous avons mesuré le paramètre $a = 10,775$ Å. Les dimensions de ce réseau étant voisines de celles du spinelle $CrIn_2S_4$, nous avons cherché à établir l'existence d'un domaine d'homogénéité entre ces deux composés. Dans ce but, nous avons préparé une série de

produits de compositions intermédiaires, suivant la méthode indiquée précédemment. On observe sur les diagrammes de rayons X une phase unique du type spinelle dont le paramètre varie linéairement en fonction de la composition ainsi qu'il ressort du tableau ci-contre :

	$n = \frac{\text{mol. } In_2S_3}{\text{mol. } In_2S_3 + \text{mol. } CrS}$.	a (Å).
In_2S_3	1	10,775
$9\,In_2S_3 + CrS$	0,9	10,74
$4\,In_2S_3 + CrS$	0,8	10,70
$2\,In_2S_3 + CrS$	0,667	10,65
$4\,In_2S_3 + 3\,CrS$	0,571	10,61
$In_2S_3 + CrS$..................	0,500	10,59

Pour des compositions plus riches en CrS, le paramètre de la phase spinelle reste constant, et il apparaît sur les diagrammes de rayons X les raies caractéristiques d'une autre phase dont nous poursuivons l'étude.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) HOUDARD, *Comptes rendus*, 144, 1907, p. 1114.
(2) J. FLAHAUT, *Ann. Chim.*, 12e série, 7, 1952, p. 632.
(3) J. FLAHAUT, L. DOMANGE et Mme M. PATRIE (sous presse).
(4) S. FAHRAT, *Thèse Doctorat Pharmacie*, Paris, 1961.

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution du phosphate bicalcique hydraté en milieu hydroammoniacal.* Note (*) de MM. **Paul Rogez** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Chaudron.

En milieu hydroammoniacal le phosphate bicalcique bihydraté se transforme en phosphate tricalcique et des ions phosphates apparaissent en solution. L'abaissement du pH, la concentration en ions ammonium et la présence de phosphate tricalcique favorisent cette évolution.

D'après Basset ([1]) l'ammoniac n'attaque le phosphate bicalcique hydraté qu'à 100°; par contre, Hackspill et Claude ([2]) ont montré qu'une transformation se faisait en milieu hydroammoniacal.

L'évolution du phosphate bicalcique hydraté est étudiée par agitation à 20° d'une suspension de 2,5 g de sel (450 mg de phosphore) dans 50 ml de solution hydroammoniacale de différentes concentrations. Il se prépare par double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure de calcium. Le précipité obtenu est lavé plusieurs fois par de l'eau légè-

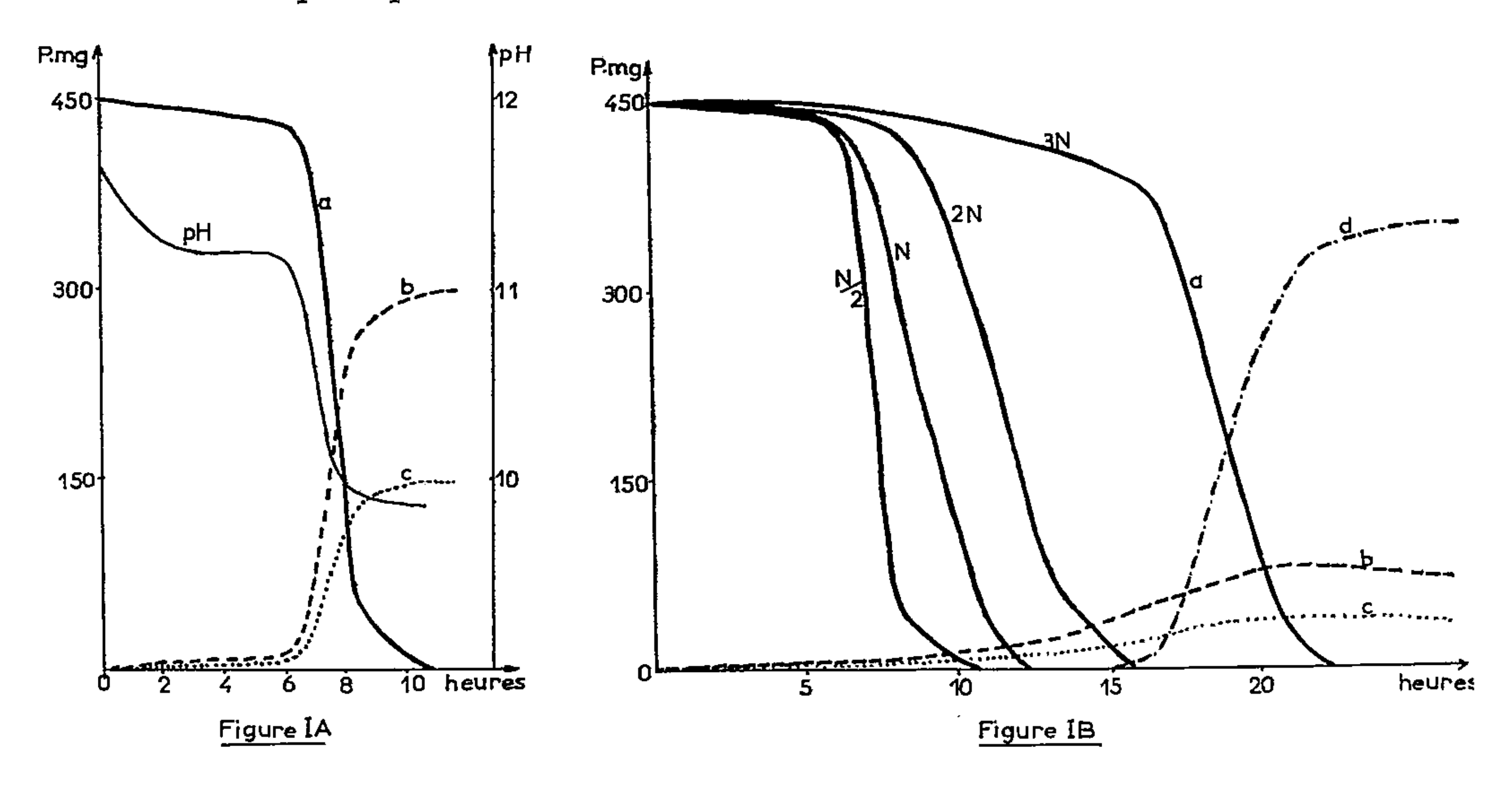


Figure IA

Figure IB

rement acidifiée par de l'acide phosphorique (pH 4 à 5) et de l'alcool absolu, le produit obtenu est analogue à celui étudié par Mme Lang-Dupont ([3]) et Boulle ([4]).

L'analyse porte sur les ions phosphates passés en solution et sur les phases solides qui sont, en outre, identifiées par leur spectre de diffraction X.

La figure 1 A représente, en fonction du temps, l'évolution de 2,5 g de phosphate bicalcique dans 50 ml de solution d'ammoniaque N/2. Les courbes *a*, *b*, *c* sont relatives aux quantités de phosphore se trouvant respectivement sous forme de phosphate bicalcique, tricalcique et d'ions phosphates en solution. Au terme de la transformation, le tiers du phos-

phore mis en jeu passe en solution, le reste est transformé en un phosphate tricalcique suivant la réaction

$$9CaHPO_4, 2H_2O + 6NH_4OH \rightarrow Ca_3(PO_4)_2, Aq. + 3H^{--}PO_4 + 6NH_4^+.$$

Les courbes montrent deux périodes nettement différentes : la première relativement longue où la transformation est très faible, puis la deuxième où la réaction s'accélère. La courbe de pH marque nettement ces deux périodes.

Pour des concentrations inférieures à N/2, la vitesse de transformation diminue, le phénomène reste le même mais l'évolution s'arrête s'il y a défaut d'ammoniaque par rapport à la réaction ci-dessus.

Pour des concentrations supérieures à N/2, donc avec un grand excès d'ammoniaque, la réaction devient de moins en moins rapide et il apparaît en plus, une nouvelle phase solide : le phosphate ammoniacocalcique monohydraté ($CaNH_4PO_4, H_2O$). La figure 1 B montre l'évolution du phosphate bicalcique dans des solutions de concentration N/2, N, 2N et 3N. Pour cette dernière concentration, le même graphique représente les quantités de phosphore se trouvant sous forme de phosphate bicalcique (*a*), tricalcique (*b*), ammoniacocalcique (*d*) et d'ions phosphatés solubles (*c*). Le phosphate ammoniacocalcique se forme aux dépens des ions phosphates et ammonium et du phosphate tricalcique précipité :

$$[Ca_3(PO_4)_2]_3, Aq. + 3PO_4^{---} + 9NH_4^+ \rightarrow CaNH_4 9PO_4, H_2O + Aq.$$

Le mécanisme de la transformation du phosphate bicalcique est difficile à atteindre, toutefois il semble que la première étape soit son hydrolyse suivant la réaction lente et équilibrée [4] à [8]

$$4CaHPO_4, 2H_2O \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2, Aq. + H_2(PO_4)_2^{--} + Ca^{++},$$

le phosphate monocalcique étant neutralisé par l'ammoniaque (réaction rapide et totale)

$$(H_2PO_4)_2^{--} + Ca^{++} + 2NH_4OH \rightarrow CaHPO_4, 2H_2O + H^{--}PO_4 + 2NH_4^+.$$

L'influence du pH est étudiée en utilisant pour une même quantité de phosphate bicalcique hydraté, des quantités différentes d'ammoniaque (25, 50 et 100 ml) de même concentration. L'ammoniaque restant après transformation détermine la nature des ions phosphoriques et par conséquent le pH. La transformation est d'autant plus rapide que le pH est plus bas.

Si des quantités croissantes de phosphate tricalcique provenant d'une opération précédente sont additionnées à la suspension initiale, il s'ensuit une disparition progressive de la première période; la durée totale de la transformation étant diminuée d'autant (*fig.* 2 B).

La présence d'ions ammonium apportés par des sels dont l'anion ne participe pas à la réaction (chlorure, nitrate) ou par du phosphate diammo-

nique accélère la transformation (*fig.* 2 C) et favorise la formation de phosphate ammoniacocalcique qui n'est stable qu'en présence de quantités importantes d'ions ammonium. Cependant avec le phosphate diammonique, le phosphate ammoniacocalcique se forme plus rapidement.

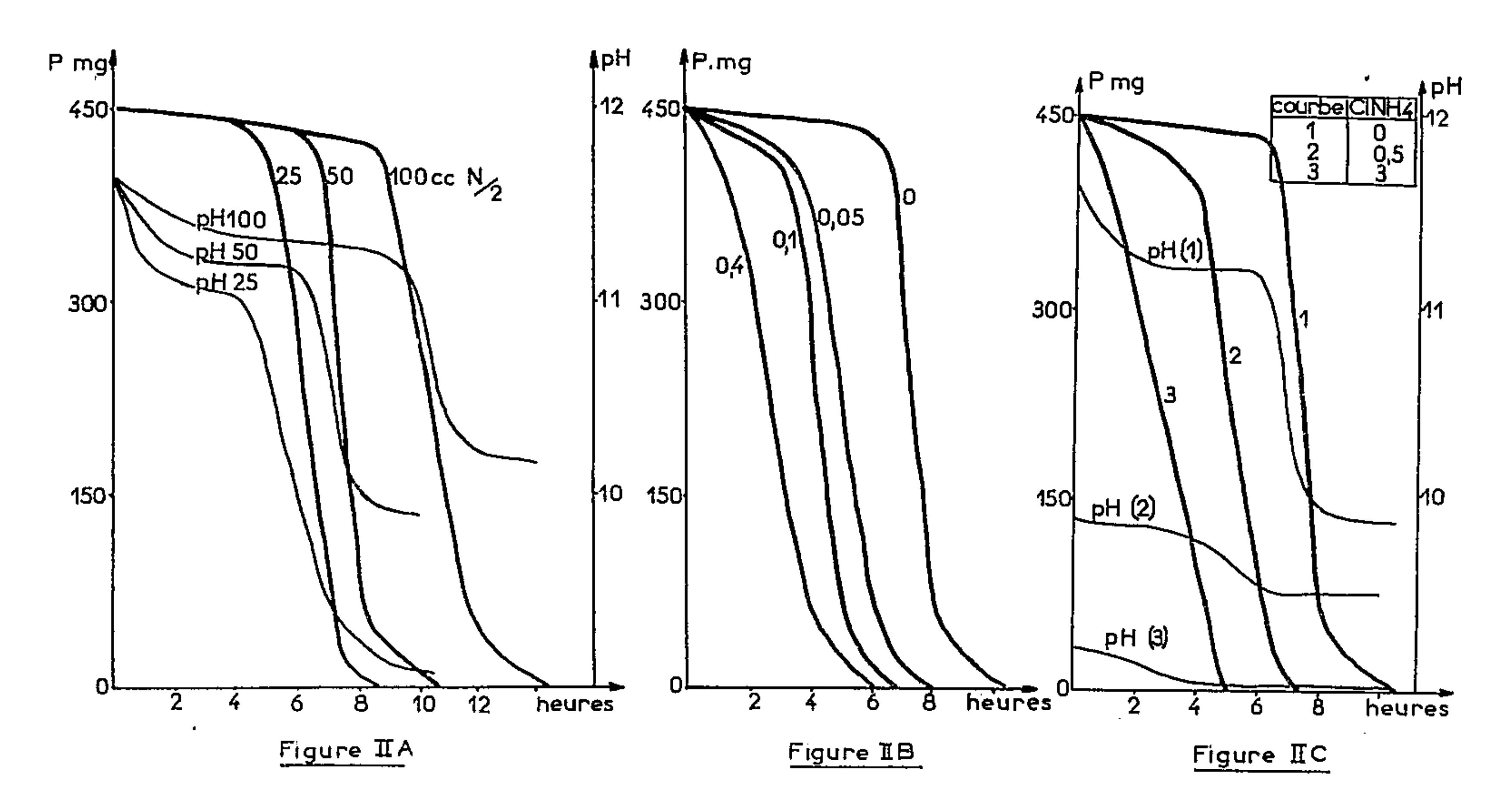


Figure IIA Figure IIB Figure IIC

Le phosphate tricalcique formé lors de la transformation est à un état d'hydratation correspondant à la formule $[Ca_3(PO_4)_2]_3, 23H_2O$. La déshydratation sous vide et la pyrolyse manifestent deux autres phases respectivement à 21 et 19 H_2O, mais la mesure des tensions de vapeur correspondantes ne permet pas de conclure définitivement. Leurs spectres de rayons X sont néanmoins différents et nullement semblables à ceux de produits déjà décrits. A partir de 250° on retrouve la phase $[Ca_3(PO_4)_2]_3$, 1/2 H_2O signalée par Walleys (⁹). Par contre, l'hydrolyse du phosphate ammoniacocalcique donne directement ce dernier phosphate tricalcique.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) BASSET, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 53, 1907, p. 34; 59, 1908, p. 1.
(2) HACKSPILL et CLAUDE, *Chim. et Ind.*, 21, 1929, p. 453.
(3) Mme LANG-DUPONT, *Thèse*, Paris, mars 1958.
(4) BOULLE, *Colloque*, Münster, 1954, p. 217.
(5) RINDELL, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 112.
(6) SANFOURCHE et HENRY, *Bull. Soc. Chim.*, 53, 1933, p. 1210.
(7) GUÉRIN et ARTUR, *Colloque*, Münster, 1954, p. 190.
(8) MONTEL, *Thèse*, Paris, octobre 1956.
(9) WALLEYS, *Thèse*, Paris, juin 1951.

(Laboratoire de Chimie appliquée, III, Faculté des Sciences, Lille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et l'hydrolyse de quelques cyano-2 diphényl-3.3 propène-2 oates d'éthyle substitués et des dinitrile, nitrile amide et diester non substitués correspondants.* Note (*) de MM. **Robert Carrié** et **Michel Bargain**, présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse de certains de ces composés est décrite et leur hydrolyse alcaline étudiée. La coupure basique de la double liaison est mise en évidence pour la plupart d'entre eux; elle n'est pas observée pour le diester. Quelques composés notamment des acides nitriles éthyléniques, ont été isolés pour la première fois.

Dans le cadre de l'étude de la réactivité et des propriétés physico-chimiques des esters nitriles, dinitriles, nitriles amides et diesters éthyléniques poursuivie au laboratoire, nous avons été conduits à préparer et à étudier l'hydrolyse alcaline des composés de formule (I), (II), (III) et (IV) :

$$(X-C_6H_4)(X'-C_6H_4)C{=}C(CN)CO_2C_2H_5 \quad \text{(I)} \qquad (C_6H_5)_2C{=}C(CN)_2 \quad \text{(II)}$$

$$(C_6H_5)_2C{=}C(CN)CONH_2 \quad \text{(III)} \qquad (C_6H_5)_2C{=}C(CO_2C_2H_5)_2 \quad \text{(IV)}$$

les substituants X et X', en position para dans le groupement phényle, pouvant être :

$$X = X' = NO_2,\ Cl \text{ ou } CH_3O \qquad \text{et} \qquad X = NO_2,\ Cl, \text{ ou } CH_3O \qquad \text{et} \qquad X' = H.$$

Le composé (I) non substitué a fait l'objet d'une publication antérieure ([1]).

A. *Esters nitriles* (I). — *a.* La condensation des benzophénones substituées sur le cyanacétate d'éthyle, réalisée suivant la méthode de Cope modifiée ([2]), conduit aux composés (I). Les cétones sont elles-mêmes obtenues par réaction de Friedel et Crafts à l'exclusion de la dinitro-4.4' benzophénone préparée à partir du diphénylméthane. Les esters nitriles éthyléniques chlorés et monométhoxylé ont été isolés pour la première fois par Cragoe, Robb et Sprague ([3]).

Le mélange des deux isomères géométriques prévisibles est obtenu lors de la préparation des composés (I) monosubstitués (X' = H). Par extraction et cristallisation fractionnée, deux esters de point de fusion différents sont séparés. Les rendements des diverses condensations et les températures de fusion des produits isolés figurent au tableau A.

Tableau A.

X	NO_2.	Cl.	CH_3O.	NO_2.	Cl.	CH_3O.
X'	H.	H.	H.	NO_2.	Cl.	CH_3O.
Rdt (%)	90	84	81	75	65	82
F(°C)	140 et 94	113 et 84	79-81 et 63-64	100-102	84	93

b. Chauffé à l'ébullition (45 mn) avec une solution hydroalcooilque de Na_2CO_3 N l'ester (I) donne l'acide nitrile éthylénique de formule (V).

$$(XC_6H_4)(X'C_6H_4)C{=}C(CN)CO_2H$$
(V)

La coupure de la double liaison sous l'action des ions OH^- entraîne la formation, à côté de cet acide, de benzophénone substituée. Les rendements en acide ainsi que la température de fusion instantanée des composés (V) figurent au tableau B.

TABLEAU B.

X	NO_2.	Cl.	CH_3O.	NO_2.	Cl.	CH_3O.
X'	H.	H.	H.	NO_2.	Cl.	CH_3O.
Rdt (%)	66	80	79	52	77	78
F(°C)	96	172	160	254-257	108	165

Les acides mononitré et dichloré cristallisent avec une molécule d'eau.

B. *Composés* (II) *et* (III). — *a.* La condensation de la benzophénone sur le malonitrile ou la cyanacétamide suivant la méthode de Cope, permet d'obtenir avec de bons rendements le dinitrile (II) et l'amide nitrile (III) déjà signalés dans la littérature ([4]).

b. La saponification des composés (II) et (III) réalisée au moyen de Na_2CO_3 dilué, en milieu hydroalcoolique, conduit à la benzophénone avec un rendement quantitatif.

c. Traité par KCN en solution hydroalcoolique, le dinitrile (II) est intégralement transformé en trinitrile (VI) F 150°. Le nitrile amide (III) donne lieu dans les mêmes conditions, à une réaction plus complexe et l'imide nitrile (VII) F 162° est isolé.

$$(C_6H_5)_2C(CN).CH(CN)_2$$
(VI)

$$\begin{array}{ccc} (C_6H_5)_2C & \text{—} & CH.CN \\ | & & | \\ OC & & CO \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & NH & \end{array}$$
(VII)

Chauffé à l'ébullition avec une solution hydroalcoolique de Na_2CO_3 N, le trinitrile (VI) se décyanure et le dinitrile (II) formé, instable dans le milieu réactionnel, conduit à la benzophénone avec un rendement quantitatif.

C. *Composé* (IV). — Le diester (IV) est préparé suivant la méthode de Wideqvist ([5]).

a. L'hydrolyse alcaline de (IV) effectuée à l'ébullition (3 h 30 mn) au moyen d'une solution hydroalcoolique de Na_2CO_3 N donne, à côté du produit de départ non transformé, l'ester acide éthylénique de formule (VIII).

$$(C_6H_5)_2C{=}C(CO_2C_2H_5)CO_2H \qquad (F\ 144°,\ Rdt\ 58\ \%).$$
(VIII)

La décarboxylation à 240-250° du composé (VIII) permet d'obtenir le diphényl-3.3 propène-2 oate d'éthyle qui, par saponification, conduit à l'acide correspondant déjà signalé dans la littérature (6).

b. Traité à l'ébullition (1 h 30 mn) par une solution hydroalcoolique de soude N, le diester (IV) se transforme quantitativement en diacide correspondant préparé antérieurement par une autre méthode (5).

En conclusion, l'étude précédente a permis de dégager les résultats suivants :

1° Les agents nucléophiles CN^- et OH^- se fixent sur le carbone en position 3 pour les composés (I) (3), (II) et (III), l'action des ions OH^- entraînant la coupure de la molécule avec formation de cétone. Ces additions s'avèrent impossibles pour le composé (IV) par suite, vraisemblablement, de l'effet stérique des groupements esters.

2° La coupure basique de la double liaison des esters (I) est suffisamment lente pour permettre l'obtention des acides nitriles (V) avec de bons rendements. Le diester diphénylé (IV) peut être saponifié partiellement ou totalement avec des rendements quantitatifs contrairement à son homologue monophénylé qui se comporte, vis-à-vis des agents nucléophiles, de la même façon que les composés (I), (II) ou (III) (6).

3° Comme les dicyano-2.3 propionates d'éthyle antérieurement étudiés (1), (7), le trinitrile (VI) se décyanure en milieu alcalin et conduit à la cétone correspondante.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) H. Le Moal et R. Carrié, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2572.
(2) Ch. Dufraisse, A. Étienne et R. Bucourt, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2061.
(3) E. J. Cragoe, C. M. Robb et J. M. Sprague, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 381.
(4) G. Charles, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2468.
(5) S. Wideqvist, *Ark. Kemi*, 20 B, n° 7, 1945, p. 1.
(6) E. Gorey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5897 et réf. citées.
(7) R. Carrié, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1213 et 251, 1960, p. 2981.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'acide corynolique. Synthèse de la méthyl-*21 (D) *hexatriacontanone-*2 [1]. Note (*) de MM. **Raoul Toubiana** et **Jean Asselineau**, présentée par M. Marcel Delépine.

La méthyl-21 (D) hexatriacontanone-2, synthétisée par les auteurs, diffère de la cétone $C_{37}H_{74}O$ obtenue par Takahashi par dégradation de l'acide corynolique.

A partir des produits d'oxydation de l'acide corynolique du bacille diphtérique, Takahashi [2] a isolé une cétone $C_{37}H_{74}O$ (F 79°; semicarbazone F 75°), à laquelle il a attribué la structure (I). Dans une Note antérieure [3], nous avons décrit la synthèse du racémique de la méthyl-21 hexatriacontanone-2 (I) (F 49-51°; semicarbazone F 104-105°). N'ayant pu obtenir de cétone d'origine naturelle pour la comparer à notre produit synthétique, nous avons dû entreprendre la préparation d'un antipode de la cétone (I) pour lever toute ambiguïté.

$$2\ CH_3OOC\text{-}(CH_2)_8\text{-}COOH\ \text{(V)} \longrightarrow CH_3OOC\text{-}(CH_2)_{16}\text{-}COOCH_3\ \text{(VI)} \longrightarrow$$

$$CH_3OOC\text{-}(CH_2)_{16}\text{-}Br\ \text{(VII)} \longrightarrow ROOC\text{-}(CH_2)_{16}\text{-}CH_2\text{-}COOH\ \text{(VIII)} \longrightarrow$$

$$HOOC\text{-}(CH_2)_{17}\text{-}CO\text{-}CH_3\ \text{(IV)} \longrightarrow CH_3\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\text{-}(CH_2)_{18}\text{-}CO\text{-}CH_3\ \text{(I)}$$

$$HOOC\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\text{-}CH_2\text{-}COOCH_3\ \text{(II)} \longrightarrow CH_3\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\text{-}CH_2\text{-}COOH\ \text{(III)}$$

$$\text{(III)} \xrightarrow{HOOC\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH(COOR)_2} CH_3\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}(CH_2)_8\text{-}COOH\ \text{(IX)}$$

$$\text{(IX)} \longrightarrow CH_3\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}COOCH_3\ \text{(X)} \xrightarrow{HOOC\text{-}(CH_2)_8\text{-}CO\text{-}CH_3} \text{(I)}$$

Nous avons utilisé comme matériel de départ l'acide méthyl-3 (L) méthoxycarbonyl-4 butanoïque (II) $[\alpha]_D$ + 0,58° (en substance) dont la préparation et la configuration ont été étudiées par Ställberg-Stenhagen [4]. Par électrolyse selon Kolbe [5] du mélange du monoester (II) et d'acide pentadécanoïque, l'acide méthyl-3 (D) octadécanoïque (III), F 41-43°, $[\alpha]_D$ + 4°,5 [6] [litt. [7] : F 44,0-44°,1, $[\alpha]_D$ + 4°,8], a été obtenu.

Deux voies ont ensuite été suivies :

1. La réaction de Kolbe du monoester méthylique de l'acide sébacique (V) conduit au diester méthylique de l'acide octadécanedioïque-1.18 (VI), F 58-60°, $É_{0,1}$ 170° ($C_{20}H_{38}O_4$, calculé %, C 70,13; H 11,18; trouvé %, C 70,42; H 10,82). Par dégradation selon Hunsdiecker [8] du monoester correspondant, le bromo-17 heptadécanoate de méthyle (VII), F 43-45°, $É_{0,1}$ 158-159° ($C_{18}H_{35}O_2Br$, calculé %, C 59,51; H 9,71; Br 22,00; trouvé %, C 59,30; H 9,65; Br 22,14) a été préparé. Par synthèse malonique, on obtient l'acide nonadécanedioïque-1.19 (VIII, R=H), F 117-119° ($C_{19}H_{36}O_4$, calculé %, C 69,47; H 11,05; trouvé %, C 69,39; H 10,70); diester méthylique F 55-57°, monoester F 79-81°.

Le monoester (VIII, R = CH_3) a été transformé en chlorure d'acide qui, par réaction avec le méthylcadmium, fournit l'oxo-19 eicosanoate de méthyle, F 54-56°. L'acide libre (IV) fond à 91-93° ($C_{20}H_{38}O_3$, calculé %, C 73,57; H 11,73; trouvé %, C 73,64; H 11,58).

La réaction de Kolbe entre l'acide oxo-19 eicosanoïque (IV) et l'acide méthyl-3 (D) octadécanoïque (III) fournit la méthyl-21 (D) hexatriacontanone-2.

2. Le chlorure de l'acide méthyl-3 (D) octadécanoïque (III) a été condensé avec le dérivé tétrahydropyrannylé de l'acide carboxy-2 décanedioïque-1,10 (acide libre F 105-107°): après hydrolyse, l'acide oxo-10 méthyl-12 (D) heptacosanoïque (IX) est obtenu; l'ester méthylique fond à 50-51°, $[\alpha]_D + 2,9°$ ($C_{29}H_{56}O_3$, calculé %, C 76,93; H 12,47; trouvé %, C 76,77; H 12,00). Le cétoester a été réduit par désulfurisation par le nickel Raney de son thioacétal en méthyl-12 (D) heptacosanoate de méthyle (X), F 34-35° ($C_{29}H_{58}O_2$, calculé %, C 79,38; H 13,33; trouvé %, C 79,21; H 13,19).

Par réaction de Kolbe entre l'acide méthyl-12 (D) heptacosanoïque et l'acide oxo-10 undécanoïque [préparé selon (3)], on obtient la méthyl-21 (D) hexatriacontanone-2.

Propriétés de la méthyl-21 (D) hexatriacontanone-2. — Cette cétone se présente sous forme d'une poudre incolore F 64-65°, sans pouvoir rotatoire mesurable ($C_{37}H_{74}O$, calculé %, C 83,07; H 13,94; trouvé %, C 82,78; H 13,69); semicarbazone F 110-113° ($C_{38}H_{77}ON_3$, calculé %, C 77,09; H 13,11; N 7,10; trouvé %, C 77,39; H 13,17; N 7,50).

La comparaison des données ci-dessous montre que la cétone F 79° obtenue par Takahashi à partir de l'acide corynolique ne peut avoir la structure (I) : il n'est donc pas possible d'en déduire la formule de l'acide corynolique.

	Cétone d'oxydation de l'acide corynolique (2).	Méthyl-21 hexatriacontanone-2 DL.	D.
Cétone libre, F(°C)	79	49-51	64-65
Semi-carbazone, F(°C)	75	104-105	110-113

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) 15e Communication sur les constituants des Corynebactéries; 14e Comm., J. ASSELINEAU, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(2) H. TAKAHASHI, *J. pharm. Soc. Japan*, 68, 1948, p. 292.

(3) R. TOUBIANA et J. ASSELINEAU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 884.

(4) S. STÄLLBERG-STENHAGEN, *Ark. Kemi, Min. Geol.*, 25 A, 1947, n° 10.

(5) *Cf.* B. C. L. WEEDON, *Adv. org. Chem.*, 1, 1960, p. 1.

(6) Tous les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le chloroforme.

(7) S. STÄLLBERG-STENHAGEN, *Ark. Kemi*, 1, 1949, p. 187.

(8) *Cf.* C. V. WILSON, *Org. Reactions*, 9, 1957, p. 332.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette,
et Laboratoire de Chimie biologique
de la Faculté des Sciences, Toulouse.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une propriété des thioamides primaires.* Note (*)
de MM. **Pierre Reynaud, Robert C. Moreau** et **Nguyen Hong Thu**,
présentée par M. Marcel Delépine.

Les thioamidés primaires ($RCSNH_2$) non substitués fixent les halogénures d'alcoyles pour conduire à des sels de thioiminoesters (II). Étude de cette addition dans le cas de quelques thioamides aromatiques substitués ou non en para par des radicaux donneurs.

Si l'on compare la formule de la thiourée, bien connue pour donner des sels « d'isothiouronium » (I) avec celles des thioamides primaires, on peut s'étonner que l'addition des halogénures ou des sulfates d'alcoyles sur ces derniers n'ait fait l'objet d'aucune étude systématique.

$$\text{(I)} \qquad NH_2-C\begin{matrix}\nearrow S\\ \searrow NH_2\end{matrix} \xrightarrow{R'X} \left[NH_2-C\begin{matrix}\nearrow S-R'\\ \searrow NH_2^+\end{matrix}\right]X^-$$

$$\text{(II)} \qquad R-C\begin{matrix}\nearrow S\\ \searrow NH_2\end{matrix} \xrightarrow{R'X} \left[R-C\begin{matrix}\nearrow S-R'\\ \searrow NH_2^+\end{matrix}\right]X^-$$

Bernthsen a cependant signalé dès 1878 ([1]) que le phénylthioacétamide fixait les iodures de méthyle et d'éthyle en donnant des composés à caractères de sels. Ce sont, à notre connaissance, les deux seuls exemples mentionnés par la littérature, qui relate par contre plusieurs cas d'addition sur les thioamides primaires mono ou disubstitués sur l'azote ([2]), ([3]), ([4]).

Nous avons observé que la fixation des halogénures d'alcoyles selon (II) se produit facilement et à froid avec l'iodure de méthyle. Il suffit de mettre en contact des quantités équimoléculaires des réactifs en solution acétonique anhydre pour voir cristalliser rapidement (1 à 2 h) les composés d'addition avec un excellent rendement; la combinaison avec le sulfate de méthyle nécessite 2 h de chauffage à reflux mais les rendements restent encore élevés. Avec l'iodure d'éthyle, ils diminuent sensiblement; avec l'iodure de propyle ou de butyle, ils deviennent très faibles ou nuls, même après chauffage à reflux de 2 h. Le bromure d'éthyle reste encore assez réactif. Le bromure de cyclohexyle, par contre, ne nous a pas donné de composé d'addition, même avec le thioanisamide le plus réactif de la série que nous avons étudiée.

Nous avons tenté, en mettant à profit les différences de réactivité de ces halogénures, d'apprécier le rôle de substituants donneurs d'électrons fixés en para sur la molécule du thioamide.

On pouvait prévoir, en effet, que ces groupements, en négativant le soufre du groupement thioamide, favoriserait l'attaque électrophile par le radical alcoyle de l'halogénure.

Rendements et points de fusion des sels $\left[Ar-C\begin{smallmatrix}\diagup S-R' \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}\right]^+ X^-$.

$Ar-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup S \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$

Halogénure d'alcoyle : R—X.

Ar	ICH_3.		IC_2H_5.		IC_3H_7.	IC_4H_9.	$Br-C_2H_5$.		$SO_4(CH_3)_2$.	
C_6H_5—....	80 %	167°	42 %	160°	Très faible	Très faible	40 %	185°	82 %	163°
CH_3—O—C_6H_4—....	95	174	59	153	»	»	64	162	78	144
CH_3—C_6H_4—....	79	200	38	178	»	»	37	188	71	147
Cl—C_6H_4—...	93	180	16	178	»	»	12	165	78	149

Nous avons observé que dans des conditions comparables, le méthoxyle semble le substituant plus actif.

Ces composés d'addition sont bien cristallisés et peuvent servir à caractériser les thioamides qui sont parfois huileux. Solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, leur solubilité dans les solvants organiques (acétone, éthanol, acide acétique) croît dans l'ordre thiobenzamide, *p*-méthylthiobenzamide, *p*-méthoxythiobenzamide et *p*-chlorothiobenzamide.

Leurs spectres infrarouge montrent une bande —S—CH_3 faible mais bien localisée et commune avec l'iodure de S-méthylisothiouronium (I) ($R' = CH_3$, $X = I^-$) à 667-670 cm^{-1}. La fixation du radical alcoylé a donc bien lieu sur le soufre. Leurs spectrogrammes montrent également une bande à 1575-1590 cm^{-1} trouvée par Goulden dans l'iodométhylate du thiobenzomorpholide et attribuée par lui à la liaison $C=\overset{+}{N}$ [4].

Les bases correspondant à ces sels se décomposent aussitôt en nitrile et mercaptan, surtout sous l'action de la chaleur. Les sels eux-mêmes sont peu stables à la chaleur (leurs points de fusion ont été pris au bloc Maquenne et sont instantanés).

On obtient de bonnes analyses en les lavant simplement à l'acétone après essorage et en évitant de les recristalliser. En solution aqueuse, ils ne tardent pas à dégager une odeur de thiol. Ce produit de décomposition confirme la liaison du soufre avec le radical de l'halogénure.

La réaction d'addition des halogénures d'alcoyles sur les thioamides primaires est une méthode de préparation des halogénures d'esters iminothioliques plus agréable et plus facile que celle qui met en œuvre la fixation des thiols sur les nitriles en milieu chlorhydrique anhydre [5], [6], [7]. Elle est sans doute moins générale car elle est limitée (par les rendements) à quelques halogénures d'alcoyles mais lorsqu'on recherche l'halogénure d'ester iminothiolique comme agent de synthèse intermédiaire, elle est plus rapide et avantageuse. Les dérivés rapportés ici sont nouveaux. Dans une prochaine publication nous étudierons leur réaction avec l'ammoniac et les différentes classes d'amines.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) A. BERNTHSEN, *Ann. Chem.*, 197, 1879, p. 341-351.
(2) M. DELÉPINE, *Bull.*, (4), 9, 1911, p. 904.
(3) P. CHABRIER et S. H. RENARD, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1673.
(4) D. A. PEAK et F. STANSFIELD, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4067.
(5) A. PINNER et F. KLEIN, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 11, 1878, p. 1825.
(6) E. SCHMIDT, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 47, 1914, p. 2645.
(7) R. H. HARTIGAN et J. B. CLOKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 709.

(Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés de quelques cétones arylaliphatiques à fonction acétylénique.* Note de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Marcel Miocque** et Mme **Line Mascrier-Demagny**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une série de nitriles du type R—C≡C—$(CH_2)_n$—C≡N (n = 3, 4 où 9; R = H, C_4H_9 ou CH_2—NC_5H_{10}) a été condensée avec le phényllithium en solvant éther, ce qui conduit aux cétones acétyléniques du type C_6H_5—CO—$(CH_2)_n$—C≡CR. Les deux fonctions de ces composés se prêtent à une hydrogénation sélective et l'hydratation des cétones acétylénique vrai engendre des dicétones dissymétriques de type C_6H_5—CO—$(CH_2)_n$—CO—CH_3.

Si les cétones α-acétyléniques, souvent accessibles par acylation des acétylures métalliques, sont assez bien connues [*voir* par exemple (1), (2)], les homologues β et γ le sont moins (3), (4), tandis que les dérivés à fonctions éloignées :

$$\text{(I)} \qquad R-CO-(CH_2)_n-C\equiv CH \qquad (n \geq 3)$$

ne paraissent pas avoir été étudiés.

Nous rapportons ici les premiers résultats d'une étude consacrée à ce dernier type de composés, dans la série aromatique: ils ont été abordés par réaction entre les nitriles acétyléniques et le phényllithium, selon l'équation

$$\text{(II)} \qquad R-C\equiv C-(CH_2)_n-CN + C_6H_5-Li \rightarrow R-C\equiv C-(CH_2)_n-\underset{\underset{N-Li}{\|}}{C}-C_6H_5$$

$$\rightarrow R-C\equiv C-(CH_2)_n-CO-C_6H_5$$

$$(n = 3, 4, 9;\ R = H,\ C_4H_9,\ CH_2-NC_5H_{10}).$$

Les nitriles de départ ont été préparés à partir d'acétyléniques chlorés, par réaction avec l'iodure et le cyanure de sodium, en solvant hydroalcoolique.

$$R-C\equiv C-(CH_2)_n-Cl \rightarrow R-C\equiv C-(CH_2)_n-I \rightarrow R-C\equiv C-(CH_2)_n-C\equiv N.$$

Nous avons ainsi obtenu, avec des rendements de 50 à 60 %, à partir des halogénures acétyléniques correspondants :

le pentyne-1 nitrile-5 (5) ($n = 3$; R = H); $É_{18}$ 75-78°;
l'hexyne-1 nitrile-6 (5) ($n = 4$; R = H); $É_{14}$ 87-93°;
l'undécyne-1 nitrile-11 ($n = 9$; R = H); $É_{0,8}$ 110-116°;
le nonyne-5 nitrile-9 ($n = 3$; R = Bu); $É_{12}$ 104-106°.

De plus, soumettant le pentyne-1 nitrile-5 à une réaction de Mannich, nous avons préparé le (N-pipéridyl)-1 hexyne-2 nitrile-6 ($n = 3$; R = CH_2—NC_5H_{10}), $É_{1,5}$ 138-139°.

Tous ces nitriles ont ensuite été opposés à un excès de phényllithium (rapport 2/1) préparé dans l'éther anhydre, selon le procédé classique; après addition d'eau, puis d'acide sulfurique 6 N, le mélange des deux phases est soumis à un chauffage de deux heures dans le but d'hydrolyser l'imine. Le rendement de cette condensation varie de 51 à 76 %, les meilleurs rendements étant obtenus avec les longues chaînes. De plus, nous avons constaté que la même réaction, effectuée avec le nitrile homologue saturé, se déroule avec un rendement meilleur que dans le cas du nitrile acétylénique; on ne peut donc exclure la possibilité d'une réaction secondaire intéressant la fonction acétylénique vrai, anomalie sur laquelle nous aurons sans doute à revenir.

Les cétones préparées répondent à la formule (I). Trois d'entre elles sont des acétyléniques vrais :

phényl-6 hexyn-1 one-6 ($n = 3$; R = H) (Rdt 50-60 %); $É_{14}$ 142-144°;
phényl-7 heptyn-1 one-7 ($n = 4$; R = H) (Rdt 51 %); $É_{1,5}$ 138-139°;
phényl-12 dodécyn-1 one-12 ($n = 9$; R = H) (Rdt 76 %) $É_{0,7}$ 180°; F 27°.

Elles présentent un net caractère cétonique : bande infrarouge vers 1690 cm^{-1} du CO conjugué au noyau aromatique, et formation de semicarbazones cristallisées. En outre, la fonction acétylénique vrai se manifeste par ses fréquences infrarouges (2 130 et 3 300 cm^{-1}) et peut être dosée par argento-acidimétrie ([6]).

Deux cétones acétylénique bisubstitué ont en outre été préparées :

la phényl-1 décyn-5 one-1 ($n = 3$; $R = C_4H_9$); Rdt 68 %; $É_1$ 168°;

la phényl-1 heptyn-5 (N-pipéridyl)-7 one-1 ($n = 3$; $R = CH_2—NC_5H_{10}$); Rdt 62 %; $É_{1,5}$ 194°. Chlorhydrate (acétate d'éthyle), F 122°.

A partir des cétones acétylénique vrai, nous avons obtenu par hydratation mercurique, des dicétones dissymétriques du type $C_6H_5—CO—(CH_2)_nCO—CH_3$:

phényl-1 hexane dione-1.5 ($n = 3$); F 64° [Fargher ([7]) indique 65°];
phényl-1 heptane dione-1.6 ($n = 4$); F 43°;
phényl-1 dodécane dione-1.11 ($n = 9$); F 68°.

Ces composés présentent deux fréquences infrarouges dues aux carbonyles : l'une vers 1 710 cm^{-1} (C=O non conjugué) et l'autre vers 1 680 cm^{-1} (C=O conjugué au noyau benzénique).

Enfin, nos cétones acétylénique vrai renfermant deux fonctions suceptibles d'hydrogénation, nous avons étudié les possibilités de réaliser sélectivement cette opération :

1° L'hydrogénation catalytique (nickel de Raney, température et pression ordinaires) fixe 2 mol d'hydrogène sur la triple liaison, sans discontinuité marquée, et n'attaque pas le carbonyle. La sélectivité de la réaction est mise en évidence par l'examen des spectres infrarouges (disparition des fréquences acétyléniques, persistance du carbonyle). En outre, nous avons vérifié dans le cas de la phényl-1 hexanone-1, que l'hydro-

génation de la cétone acétylénique et la condensation du pentane nitrile avec le phényllithium donnent un même produit (point de fusion mixte des semicarbazones).

2° La réduction sélective du carbonyle est possible par action de $AlLiH_4$; la fréquence C=O disparaît alors des spectres infrarouges qui conservent, en revanche, les bandes acétyléniques : le pourcentage de l'hydrogène acétylénique reste pratiquement inchangé.

La fonction alcool a été mise en évidence par voie chimique : à partir de la phényl-6 hexyn-1 one-6 nous avons ainsi obtenu le phényl-6 hexyn-1 ol-6 : $C_6H_5—CHOH—(CH_2)_3—C\equiv CH$ dont le naphtyluréthanne (ligroïne) fond à 82°.

Nous poursuivons actuellement l'étude des cétones acétyléniques décrites en les soumettant à de nouvelles réactions; et nous avons, par ailleurs, entrepris l'étude de cétones du même type en série hétérocyclique.

(1) CH. MOUREU et M. BRACHIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 31, 1904, p. 343.
(2) R. B. DAVIS et B. H. SCHEIBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1675-1678.
(3) H. B. HENBEST, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4536.
(4) J. COLONGE et R. GÉLIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 208-211.
(5) *Voir* par exemple : R. J. FERRIER et J. M. TEDDER, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1435-1437.
(6) M. MIOCQUE et J. A. GAUTIER, *Bull, Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 467.
(7) R. G. FARGHER et W. H. PERKIN Jr, *J. Chem. Soc.*, 1914, 105, p. 1353.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxy-3 dialcoylamino-5 triazoles-1.2.4 et mercapto-3 dialcoylamino-5 triazoles-1.2.4.* Note (*) de M. **Marcel Pesson** et M[lle] **Simone Dupin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description d'une méthode de synthèse des oxy-3 dialcoylamino-5 triazoles substitués en 4 utilisant la condensation des S-méthylisothiourées N-N'-trisubstituées et de l'hydrazinocarbonate d'éthyle. L'emploi de l'hydrazinodithiocarbonate de méthyle à la place de l'hydrazinocarbonate d'éthyle permet l'obtention des mercapto-3 dialcoylamino-5 triazoles substitués en 4.

Les oxy-3 dialcoylamino-5 triazoles-1.2.4 substitués en 4 sont peu connus. En raison de l'intérêt pharmacodynamique possible de ces substances, nous avons été amenés à étudier leur synthèse. Nous décrivons ici un procédé permettant de préparer ces produits avec de bons rendements. Il s'agit en fait d'une extension de la méthode que nous avons précédemment décrite pour la préparation des oxy-3 triazoles-1.2.4 à partir des thioamides ([1]). Cette synthèse des oxy-3 dialcoylamino-5 triazoles comporte essentiellement les temps suivants : *a.* la condensation d'un isothiocyanate et d'une amine secondaire fournit une thiourée N-N'-trisubstituée (I); *b.* cette thiourée, traitée par le sulfate de méthyle, conduit à la S-méthylisothiourée correspondante (II) qui, par action de l'hydrazinocarbonate d'éthyle (*c*) donne une carbéthoxyaminoguanidine (III) dont la cyclisation (*d*) par les solutions alcalines, conduit à un oxy-3 dialcoylamino-5 triazole-1.2.4 substitué en 4 par le radical de l'isothiocyanate utilisé au temps (*a*) :

$$R_2NH + S{=}C{=}N{-}R_1 \xrightarrow{(a)} R_2N{-}C({=}S){-}NH{-}R_1 \ \text{(I)} \xrightarrow[(b)]{SO_4Me_2} R_2N{-}C(SCH_3){=}N{-}R_1 \ \text{(II)}$$

$$\xrightarrow[(c)]{H_2N{-}NH{-}COOC_2H_5} R_2N{-}C({=}N{-}NH{-}COOC_2H_5){-}NH{-}R_1 \ \text{(III)}$$

$$\xrightarrow[(d)]{NaOH} \text{R}_2\text{N-triazole (N—N, N-R}_1\text{)—OH} \ \text{(IV)}$$

Le temps (*a*) est toujours réalisé avec un rendement voisin de 80 %. Au cours d'une étude systématique, nous avons d'abord réalisé les temps (*c*) et (*d*), sans isoler l'isothiourée du temps (*b*) : la thiourée (I) est traitée, à l'ébullition, dans l'alcool par 1 mol de sulfate de méthyle et la solution

alcoolique du sel d'isométhylthiourée (II) ainsi obtenue, additionnée d'un excès d'hydrazinocarbonate d'éthyle, est chauffée plusieurs heures à reflux; après évaporation du solvant, reprise du résidu par HCl dilué et filtration, la carbéthoxyaminoguanidine (III) est précipitée par alcalinisation. La cyclisation (*d*) est aisément réalisée par chauffage de (III) avec une solution aqueuse de soude 2 N, l'oxytriazole est isolé, après refroidissement, par neutralisation de la solution alcaline. Ainsi, à partir de la N_1-phényl N_2-diméthylthiourée (F 135°), nous avons obtenu : la N_1-phényl N_2-diméthyl N_3-carbéthoxyaminoguanidine F 155° (calculé %, C 57,58; H 7,25; N 22,39; trouvé %, C 57,37; H 6,96; N 22,37) dont la cyclisation conduit à l'oxy-3 phényl-4 diméthylamino-5 triazole-1.2.4 F 176-178° (calculé %, C 58,51; H 5,92; N 27,44; trouvé %, C 58, 54; H 6,07; N 27,52); de même à partir de la N_1-phényl N_2-diéthylyhiourée, nous avons préparé successivement : la N_1-phényl N_2-diéthyl N_3-carbéthoxyaminoguanidine F 96-97° (calculé %, C 60,41; H 7,97; N 20,13; trouvé %, C 60,82; H 8,14; N 20,07) puis l'oxy-3 phényl-4 diéthylamino-5 triazole-1.2.4 F 104° (calculé %, C 62,05; H 6,94; N 24,12; trouvé %, C 62,42; H 7,28; N 24,32).

L'isolement des carbéthoxyaminoguanidines (III) est parfois difficile, il est alors possible de réaliser la cyclisation sur le produit brut de la réaction (*c*), mais, dans ces conditions, les rendements sont variables d'un essai à l'autre. Nous avons constaté par la suite qu'il y a intérêt à isoler les isothiourées intermédiaires (II) qui sont, en général suffisamment stables pour être purifiées par distillation ou cristallisation. Les rendements du temps (*b*) sont alors voisins de 80 %. Pour que la condensation des isothiourées (1 mol) et de l'hydrazinocarbonate d'éthyle (1 mol) ait lieu avec de bons rendements, il est nécessaire d'opérer à température élevée (120-130°) et en présence d'un agent acide (acide acétique : 1 mol); dans ces conditions, les temps (*c*) et (*d*) ont lieu simultanément et l'on obtient directement les oxy-3 dialcoylamino-5 triazoles-1.2.4, avec des rendements toujours supérieurs à 60 %, souvent voisins de 80 %. Ainsi, la condensation de l'hydrazinocarbonate d'éthyle avec la N_1-phényl N_2-diéthyl S-méthylisothiourée ($É_{1,5}$ 120°) a donné l'oxy-3 phényl-4 diéthylamino-5 triazole-1.2.4 (Rdt 79 %); avec la N_1-phényl N_2-dibutyl S-méthylisothiourée ($É_{1,5}$ 160°), l'oxy-3 phényl-4 dibutylamino-5 triazole-1.2.4 F 90° (Rdt 86 %) (calculé %, C 66,63; H 8,39; N 19,43; trouvé %, C 66,75; H 8,47; N 19,63); avec la N_1-cyclohexyl N_2-diéthyl S-méthylisothiourée ($É_2$ 114-116°), l'oxy-3 cyclohexyl-4 diéthylamino-5 triazole-1.2.4 F 120° (Rdt 64 %) (calculé %, C 60,47; H 9,3; N 23,51; trouvé %, C 60,55; H 9,34; N 23,3); avec la N_1-parachlorophényl N_2-diéthyl S-méthylisothiourée ($É_1$ 135-138°), l'oxy-3 parachlorophényl-4 diéthylamino-5 triazole-1.2.4 F 158° (calculé %, C 54,03; H 5,82; N 21,01; Cl 13,32; trouvé %, C 54,08; H 5,26; N 21,28; Cl 13,18).

Ces techniques nous ont permis, en remplaçant l'hydrazinocarbonate d'éthyle par l'hydrazinodithiocarbonate de méthyle, de préparer des

mercapto-3 aryl-4 dialcoylamino-5 triazole-1.2.4 que nous n'avions pu précédemment obtenir par condensation des aryl-4 thiosemicarbazides et des N-dialcoylcarbamates d'alcoyls (²). Ainsi, selon le premier procédé décrit nous avons pu obtenir ,successivement : à partir de la N_1-phényl N_2-diméthylthiourée, la N_1-phényl N_2-diméthyl N_3-méthyldithiocarbamidoguanidine F 172° (déc.) calculé %, C 49,25; H 6,01; N 20,83; S 23,86; trouvé %, C 49,63; H 5,66; N 21,09; S 23,7), puis le mercapto-3 phényl-4 diméthylamino-5 triazole-1.2.4 F 185° (calculé %, C 54,54; H 5,45; N 25,44; S 14,53; trouvé %, C 55,01; H 5,73; N 25,57; S 15); à partir de la N_1-phényl N_2-diéthylthiourée, la N_1-phényl N_2-diéthyl N_3-méthyldithiocarbamidoguanidine F 146° (déc.) calculé %, C 52,69; H 6,8; N 18,91; trouvé %, C 53,25; H 6,94; N 18,9) dont la cyclisation alcaline conduit au mercapto-3 phényl-4 diéthylamino-5 triazole-1.2.4 F 211° (calculée %, C 58,05; H 6,5; N 22,57; trouvé %, C 58,17; H 6,59; N 22,69).

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(¹) M. PESSON, Mlle S. DUPIN et M. ANTOINE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 992.

(²) M. PESSON, G. POLMANSS et Mlle S. DUPIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1677.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Nouvelles données sur le marno-calcaire de Brie et sur l'origine de la meuliérisation de cette formation.* Note (*) de M. **André Prost**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les analyses sédimentologiques des argiles du marno-calcaire de Brie et de la meulière permettent de dire que le marno-calcaire apparaît comme une formation de croûte calcaire en climat semi-aride, accompagnée de phénomènes éoliens importants. L'illite du sédiment, détruite après le dépôt par circulation d'eau, a libéré la silice, source de la meulière, et l'hydroxyde d'aluminium en se recombinant a donné la kaolinite.

A la suite de travaux poursuivis sur les formations continentales du Sannoisien supérieur en Ile-de-France, j'ai constaté les faits suivants :

1° La granulométrie montre que les apports détritiques grossiers (200 μ et au-delà) ne représentent que 2 à 5 % des résidus siliceux supérieurs à 35 μ. C'est au total un sédiment très fin; les dimensions médianes de la fraction détritique totale sont comprises entre 35 et 100 μ.

Cette fraction est constituée de deux stocks :

— un stock de sablons dont le faciès granulométrique est hyperbolique [1]; l'indice d'évolution n a des valeurs variant entre — 2,8 et — 5;

— un stock argileux dont l'indice d'évolution est compris entre 0 et — 1 : c'est donc un faciès parabolique de sédiment en cours d'évolution, et non pas un dépôt par décantation pour la fraction argileuse.

2° L'analyse lithologique et morphoscopique des sables donne les résultats ci-dessous :

— une proportion exceptionnelle pour le Tertiaire du bassin parisien de grains de sable ronds-mats (20 %);

— la présence de quartz émoussés luisants cassés par le choc, ce qui leur donne un aspect picoté;

— une très faible quantité de minéraux lourds représentés essentiellement par la muscovite dont la proportion croît avec les petites dimensions, pour atteindre un maximum vers 90 μ.

Cet ensemble de faits témoigne d'une éolisation importante.

Il faut noter également un pourcentage important de granules d'opale, constituant parfois, en dessous de 100 μ, 70 % du résidu siliceux.

3° La teneur en calcaire va de 90 %, à la base de la formation, à 50 % vers le sommet, jusqu'à être pratiquement nulle dans les argiles rouges avoisinant la meulière. La teneur en oxyde de fer évolue en sens inverse, allant de 0,1 à 5 % environ dans la partie supérieure.

4° Les dosages complexométriques du magnésium ont confirmé l'absence ou l'extrême rareté de cet ion, que L. Cayeux [2] signalait comme un phénomène remarquable pour un sédiment lacustre.

Cette série d'observations permet d'apporter de nouvelles précisions sur l'origine du marno-calcaire de Brie.

Il n'y a aucune évidence de dépôt dans le fond d'un lac : le tout évoque plutôt une formation de croûte calcaire d'origine physicochimique par percolation temporaire de l'eau, dans toute la dépression que constituait à l'époque l'Est et le Sud-Est de Paris, à la place et au-delà des lagunes du Sannoisien inférieur. A cette formation calcaire, venaient se mélanger constamment des apports sablo-limoneux éoliens.

Il y avait sans doute des cuvettes localisées, du type des daïas sahariennes mais où la présence d'eau était plus constante, ce qui explique la répartition très nette des gîtes fossilifères d'espèces dulcaquicoles; la rareté relative de celles-ci et l'absence curieuse des restes de poissons suggère toutefois des dessèchements temporaires.

La diminution de la teneur en calcaire vers le sommet peut s'expliquer par une circulation d'eau, postérieure au dépôt qui a eu deux conséquences :

— La formation d'un karst, bien visible en coupe à Chevilly-Larue, où il est fossilisé par la meulière, mais peu sensible ordinairement en surface, là encore le phénomène est connu sur le plateau des Daïas, vers Laghouat;

— la formation de la meulière elle-même.

En effet, on note toujours, dans les deux types de sédiments, la présence simultanée de kaolinite et d'illite, et occasionnellement de palygorskite. Mais selon qu'on a affaire au marno-calcaire proprement dit ou à l'argile à meulière, la proportion des deux constituants change : l'illite, dans les diffractogrammes, a une intensité de raies deux fois supérieure à celle de la kaolinite dans le marno-calcaire, tandis que dans l'argile à meulière c'est l'inverse.

On peut donc conclure à une augmentation notable du pourcentage de kaolinite dans l'argile à meulière.

Tout se passe comme si l'illite était altérée par l'eau sous climat semi-aride, libérant de la silice sous forme d'opale. L'hydroxyde d'aluminium, qui n'apparaît pas actuellement dans les spectres de rayons X a dû se recombiner en donnant naissance à la kaolinite, d'où le caractère précité des argiles à meulière.

L'opale libérée observée dans le résidu siliceux est à l'origine de la meulière calcédonieuse, ce qui est prouvé par la proportion nettement inférieure des grains d'opale dans le sable résiduel des argiles à meulière.

La meulière ne serait donc pas le résultat de la silicification du calcaire par un gel de silice précipité, mais la conséquence de la destruction de l'illite par l'eau.

Ainsi est expliquée la coexistence constante de la meulière et de l'argile.

En résumé, la circulation d'eau altère l'illite, transforme la silice et dissout le calcaire du sédiment originel, qui a été plus ou moins enlevé. Si la dissolution n'est pas trop importante, le banc de meulière est à peu près régulier, mais dans le cas d'une dissolution totale, comme en Brie

française, la meulière forme des chaos noyés dans l'argile, sans trace du litage initial.

Le phénomène de meuliérisation commence immédiatement après le dépôt du marno-calcaire et se poursuit tant que les conditions climatiques semi-arides continuent.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) A. Rivière, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2917.

(2) L. Cayeux, *Roches sédimentaires de France*, *Roches siliceuses*, 1929, p. 632.

(*Laboratoire de Géologie du S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences, Paris.)

GÉOCHIMIE. — *Détermination semi-quantitative de l'arsenic dans les minéraux par chromatographie ascendante sur papier.* Note (*) de M. **Henri Agrinier**, présentée par M. Jean Wyart.

L'arsenic (As^{5+}) est séparé par un solvant composé d'acétone, d'hexone, d'acide nitrique et d'eau, et révélé par l'iodure de potassium. L'application de cette méthode à la recherche de l'arsenic dans les minéraux permet d'évaluer jusqu'à 10.10^{-6} de cet élément. Le solvant que nous proposons permet également de séparer entre elles les valences 3 et 5 de l'arsenic.

Cette méthode de séparation est basée sur la solubilité de l'arsenic (As^{5+}), en solution nitrique N, dans un solvant composé d'acétone, d'hexone ou (méthylisobutylcétone), d'acide nitrique et d'eau. Le réactif utilisé pour révéler l'arsenic est une solution aqueuse d'iodure de potassium. Dans nos conditions d'expérience, l'arsenic se manifeste sous forme d'une bande brune. Cette coloration est due à l'iode libéré par l'action de l'arsenic (As^{+5}) sur l'iodure de potassium ([1]). Le dosage s'effectue en comparant les colorations obtenues avec des colorations étalons.

Ce solvant nous permet de séparer As^{5+} d'un grand nombre d'éléments. Dans le tableau ci-dessous nous indiquons la valeur des R_f et les colorations obtenues avec certains éléments.

Solvant : acétone RP, 50 ml; hexone technique, 40 ml; acide nitrique D 1,33, 10 ml; eau, 10 ml.

Réactif : solution aqueuse à 3 % d'iodure de potassium.

Les éléments sont en milieu nitrique N. Les gouttes sont séchées 5 mn à 35° avant la séparation.

Éléments.	R_f.	Couleur.
Fe	0,05	Brun
Cu	0,08	»
Pb	0,08	Jaune
Ni-Co	0,08	Néant
As^{III}	0,25	»
Ge^{IV}	0,30	»
Se-Te	0,35	Brun
P^{V}	0,54	Néant
As^{V}	0,57	Brun
Bi	0,77	Orange
U-Th	1	Néant
Hg^{II}	1	»

Remarques. — Le temps que met à apparaître la coloration brune provenant de l'iode libéré par l'action de As^{5+} sur l'iodure de potassium sera fonction de la teneur en arsenic. Le délai maximal pour voir apparaître la coloration correspondant à 10.10^{-6} d'arsenic est de 2 à 3 mn.

Essais pratiques et résultats. — Nos essais ont été effectués sur des minéraux très divers : sulfures, sulfosels, phosphates et vanadates. Nous donnons dans le tableau ci-dessous quelques résultats et nous donnons également pour certains minéraux les valeurs trouvées par analyse spectrographique :

Minéraux.	Origine.		Chromatographie. (%).	Spectrographie. (%).
Chalcolite $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2$, 2 à $8H_2O$..	Limouzat (Haute-Loire)	niveau 80	0,20	0,25
» » » » ..		» 120	0,25	0,30
» » » » ..		» 120	0,30	-
» » » » ..		» 200	0,20	-
Tétraédrite $(Cu, Fe)_{12}, Sb_4S_{13}$..........	Kapnik		0,75	-
Jamesonite $(Pb_4FeSb_6S_{14})$............	Cornouailles		0,15	0,15
Polybasite $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$..........	Mexique (Sonora)		0,25	-
Descloizite (Zn, Cu) $Pb(VO_4)OH$......	Sud-Ouest Africain		0,75	0,80
Mottramite (Cu, Zn) $Pb(VO_4)OH$......			0,90	1
Pyrargyrite (Ag_3SbS_3).................	Andreasberg		0,12	-
Bournonite (Pb, Cu, SbS_3)............	Cornouailles		0,40	-

Nous avons également appliqué cette méthode de séparation à la détermination de As^{3+} dans les arsénites naturels, après avoir mis au point une méthode d'attaque qui permet de conserver l'arsenic sous sa valence primitive. Nous attaquons les composés naturels d'arsenic (As^{3+}) par la soude diluée (10 %) en chauffant doucement jusqu'à dissolution complète sans aller à sec. On ajoute ensuite de l'acide nitrique concentré jusqu'à obtention de la neutralité. As^{3+} se conserve sans dissociation en milieu de soude diluée. En milieu nitrique dilué on observe une oxydation lente.

Nos essais pratiques ont été effectués sur la « reinérite » ([2]), un arsénite de zinc $[Zn_3(As_2O_3)_2]$ et sur un minéral probablement nouveau en cours d'étude au BRGM qui serait un silicoarsénite de fer et de plomb. Dans ces deux cas il nous a été possible à l'aide de la méthode que nous présentons de prouver que l'arsenic était présent sous la forme As^{3+}. Nous avons choisi l'hypophosphite de sodium pour révéler As^{3+}.

Cette méthode de séparation peut être appliquée au dosage du mercure dans les sulfures et les sulfosels par la diphénylcarbazone ([4]).

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) R. DELABY et J. GAUTHIER, *Analyse qualitative minérale*, 1950, p. 53.

([2]) B. H. GEIER et K. WEBER, *Neues Jb. mineral, Mh.*, 1958, p. 160-167.

([3]) F. H. POLLARD et J. F. W. MC OMIE, *Chromatographic methods of inorganic analysis*, 1953, p. 47.

([4]) F. FEIGL, *Spot tests in inorganic analysis*, 1958, p. 64.

(*Centre d'Études nucléaires, Fontenay-aux-Roses.*)

CYTOLOGIE. — *Deux nouvelles formules chromosomiques où n dépasse* 100 *chez les* Lycænidæ (*Lépidoptères Rhopalocères*). Note (*) de M. **Hubert de Lesse**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans la famille des *Lycænidæ*, on connaissait jusqu'à présent quatre formules à plus de 100 chromosomes ([1]). Elles ont été trouvées dans les espèces suivantes :

Agrodiætus dolus Hb. (Aveyron) :
$n = ca$ 124-125 (Spermat. I), 5 indiv.

Lysandra argester Bergstr. (Sierra Nevada) :
$n = ca$ 131-134 (Spermat. I), 4 indiv.

Lysandra argester Esp. (Pyrénées, Alpes) :
$n = ca$ 147-151 (Spermat. I), 6 indiv.

Lysandra nivescens Kef. (Espagne) :
$n = ca$ 190-191 (Spermat. I), 10 indiv.

Dans cette famille, par contre, aucune formule n'était connue entre $n = 90$ (*Lysandra coridon* Poda, *Agrodiætus riparti* Frey. et *A. fabressei* Obth.) et $n = ca$ 124-125 (*A. dolus* Hb.), alors que presque tous les nombres inférieurs à 90 ont déjà été trouvés, et cela jusqu'à $n = 10$ (*Agrodiætus posthumus* Christ.).

L'absence de garnitures chromosomiques situées entre 90 et 124 restait donc un dernier argument utilisable en faveur de la polyploïdie pour expliquer les nombres élevés chez les Lépidoptères.

Cet argument disparaît maintenant, comme il fallait s'y attendre du reste. On sait, en effet, que les chromosomes des Lépidoptères sont généralement d'autant plus petits qu'ils sont plus nombreux, ce qui n'évoque pas du tout des cas de polyploïdie. Or, en ce qui concerne les deux caryotypes intermédiaires entre 90 et 124 qui viennent d'être découverts en Iran ([2]), les figures 1 et 2 montrent que leurs chromosomes sont, dans ce cas également, de dimensions très réduites (exception faite des chromosomes centraux).

Ces deux nouvelles formules ont été définies chez les espèces suivantes du genre *Agrodiætus.*

Agrodiætus pfeifferi Brands (Ardekan, Fars, Iran, 2 600 m) :
$n = 107$ (Spermat. I) (*fig.* 2), 1 indiv.

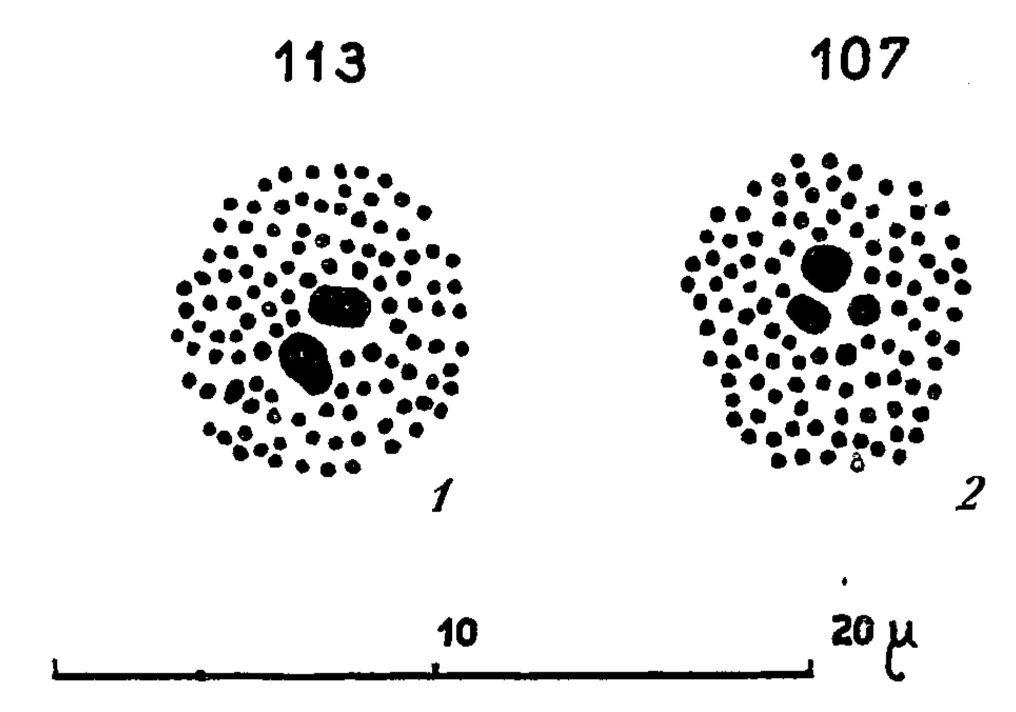
Agrodiætus ardschira Brandt (Ardekan, Fars, Iran, 2 600 m) :
$n = 113$ (Spermat. I) (*fig.* 1), 1 indiv.

Du point de vue systématique, la découverte de ces deux types particuliers de garnitures chromosomiques permet, d'autre part, de préciser la valeur taxinomique et la position de *A. pfeifferi* et *A. ardschira* parmi les nombreuses espèces du genre *Agrodiætus*, que leurs genitalia ne permettent pas de séparer la plupart du temps.

1. *A. pfeifferi* Brandt. — Cette forme avait été décrite à l'origine comme bonne espèce par Brandt ([3]). Pourtant, dans sa récente révision du genre *Agrodiætus*, Forster ([4]) en fait une sous-espèce d'*Agrodiætus damone* Esp. Mais, en fait, si l'on se réfère aux caractères de coloration, on serait plutôt tenté d'y voir un représentant d'*A. actis* H. S. dans les montagnes du sud de l'Iran.

Or, j'ai montré ([5]), que la sous-espèce *A. actis firdussi* Forst. possède les formules $n = 31$, 32 et 33 dans l'Elbourz, au nord de l'Iran.

Quant à *A. damone*, il présente la formule $n = 16$ (de Lesse sous presse) chez deux populations d'Asie Mineure (d'Akchehir, puis Kayseri), dont la première au moins est attribuée à cette espèce par Forster ([4]).



Plaques équatoriales de la première division de maturation (Spermatocytes I).
Fig. 1 : *Agrodiætus ardschira* Brandt ($n = 113$).
Fig. 2 : *A. pfeifferi* Brandt ($n = 107$).

A. pfeifferi, avec $n = 107$ chromosomes, paraît donc constituer une bonne espèce bien séparée de *damone* comme d'*actis*.

2. *A. ardschira* Brandt. — Cette forme avait été décrite également comme bonne espèce à l'origine ([3]), et est restée considérée comme telle par la suite. Sa formule particulière confirme ce point de vue. D'autre part, son nombre élevé de chromosomes la rapproche, semble-t-il, des espèce du groupe de *riparti* (auquel la rattache sa coloration brune en dessus chez le mâle), qui présentent également des formules à nombre élevé : *A. demavendi* Pfeif. ($n = 67$ à 74 et 76), *A. admetus* Esp. ($n = 77$ à 80), *A. riparti* Frey. et *A. fabressei* Obth. ($n = 90$).

Enfin, sur le plan biogéographique, la découverte, chez *Agrodiætus pfeifferi* et *A. ardschira*, de deux formules bien particulières jusqu'à présent inconnues, souligne le caractère endémique de la faune lépidoptérologique dans les massifs situés au nord-est de Chiraz.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) DE LESSE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 514.

(2) Grâce à une subvention accordée par le C. N. R. S., et à l'aide fournie, en Iran, par l'Université de Téhéran (Professeur Mofidi).

(3) *Ent. Rdsch.*, 55, 1938, p. 671-675.

(4) *Zeit. Wien. ent. Ges.*, 41, 1956, p. 55 et 59.

(5) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12, 2, 1960, p. 30.

(*Laboratoire d'Entomologie du Muséum national d'Histoire naturelle*, 45 bis rue de Buffon-Paris 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Caractères morphologiques d'explants hypophysaires cultivés* in vitro. Note (*) de MM. **Jean-Lambert Pasteels** et **Jacques Mulnard**, présentée par M. Robert Courrier.

Des explants d'hypophyse de Rat adulte, cultivés pendant une à trois semaines, se caractérisent par l'atrophie progressive des cellules α et des deux catégories de cellules gonadotropes. Au contraire, des cellules érythrosinophiles se multiplient de façon intense, s'hypertrophient et présentent, bien que peu chromophiles, tous les signes d'une forte activité sécrétoire. Ces cellules hypertrophiées constituent la majeure partie de la zone de croissance épithéliale périphérique.

La plupart des auteurs qui ont étudié *in vitro* des explants d'antéhypophyse de mammifères, que ce soit en cultures de tissus ou en cultures organotypiques, signalent après quelques jours une dégranulation plus ou moins poussée des cellules glandulaires (1) à (7). Toutefois, des cellules chromophiles pourraient persister après plusieurs semaines (2), (4), (5), (7). Mais la catégorie à laquelle elles appartiennent est trop souvent mal précisée.

Dans les essais qui font l'objet de cette Note, nous avons préféré recourir à la méthode des cultures de tissus pour les raisons suivantes :

Dans les conditions où nous avons opéré, la distinction entre l'explant lui-même et la zone de croissance périphérique est aisée. On peut ainsi départager les cellules qui se multiplient *in vitro* de celles qui survivent simplement. De plus, la croissance périphérique s'effectue en voiles épithéliaux fort propices à l'étude cytologique. Ceux-ci manifestent une activité mitotique intense qui, pour nous, constitue un critère de bonne santé des cultures. Enfin l'existence d'une activité endocrinienne justifie encore davantage la méthode employée.

Nos recherches ont porté sur 72 cultures qui proviennent de six hypophyses de rats mâles de 3 mois ± 15 jours. A l'exception de quelques essais pratiqués dans d'autres conditions, nous les avons réalisées sur plasma coagulé de coq, en goutte pendante, dans un milieu liquide constitué de sérum de cheval, d'extrait d'embryon de poulet et de solution de Tyrode. La proportion la plus favorable à la croissance épithéliale correspond à 25 % de sérum de cheval, 5 % d'extrait embryonnaire et 70 % de solution de Tyrode. Une proportion plus élevée d'extrait embryonnaire nous a paru favoriser la croissance fibroblastique au détriment des voiles épithéliaux. Le renouvellement du milieu est effectué au moins deux fois par semaine, la durée totale de la culture a varié entre une et trois semaines.

Les explants, étudiés sur coupes sériées, se caractérisent par l'involution profonde des cellules α, la dégranulation et l'involution progressives des deux catégories de cellules gonadotropes. Cependant, même à l'issue d'une culture de trois semaines, l'atrophie de ces dernières n'est pas totale.

L'involution des cellules β s'accompagne d'une vacuolisation bien distincte toutefois de celle qu'on observe au niveau d'éléments gonadotropes hypertrophiés par la castration. Dans nos cultures il s'agit indubitablement d'un phénomène dégénératif. Par contre, d'autres éléments présentent une hypertrophie évidente et prédominent dans les explants. A première vue, ces cellules offrent un aspect chromophobe. Elles contiennent cependant de fines granulations, surtout bien visibles dans les régions périphériques. Lorsque les cultures sont colorées par la méthode tétrachrome d'Herlant ([8]) ces granulations manifestent une affinité élective pour l'érythrosine comme celles des éléments ε dans une hypophyse *in situ*.

Ces mêmes cellules constituent également la presque totalité des éléments épithéliaux de croissance périphérique. On les retrouve aussi sous forme de cellules épithéliales mobiles et isolées comparables à celles déjà décrites par Kasahara ([1]). Comme cet auteur, nous avons observé qu'elles pouvaient former de véritables plasmodes.

Dans les voiles de croissance périphérique, la chromophilie de ces éléments demeure modérée. Il n'est donc pas étonnant qu'ils aient été décrits jusqu'à présent comme « cellules acidophiles dégranulées ». Cependant leur teneur en granulations érythrosinophiles ne décroît nullement avec la durée de la culture, bien au contraire. Selon toute vraisemblance, nos résultats concordent donc avec ceux de Guillemin et Rosenberg ([10]) qui, les seuls à notre connaissance, ont décrit la différenciation de cellules acidophiles, colorables par l'azocarmin dans la zone de croissance périphérique de cultures d'hypophyse.

Ces cellules érythrosinophiles manifestent les affinités tinctoriales des éléments ε, qui, chez le Rat normal, sécrètent la prolactine ([9]). Soulignons qu'*in vitro*, elles se multiplient et s'hypertrophient de façon considérable. Le développement important de leur ergastoplasme et de leur appareil de Golgi suggère une importante activité sécrétoire.

Pour pouvoir affirmer qu'il s'agit réellement de cellules ε hypertrophiées, comme dans une greffe d'hypophyse ([11]), ([12]), ([13]), il restait à démontrer que l'hypophyse sécrète de la prolactine de façon autonome *in vitro*. Cette vérification a été pratiquée avec succès : elle doit faire l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) S. KARASAHA, *Arch. f. exp. Zellforsch.*, 18, 1935, p. 42.
([2]) P.-J. GAILLARD, *Protoplasma*, 28, 1937, p. 1.
([3]) P.-J. GAILLARD, *Symp. Soc. exp. Biol.*, 2, 1948, p. 139.
([4]) W. C. CUTTING et M. R. LEWIS, *Arch. f. exp. Zellforsch.*, 21, 1938, p. 523.
([5]) P. N. MARTINOVITCH, *J. Embryol. exp. Morph.*, 2, 1954, p. 25.
([6]) A. PETROVIC et J. LAVILLAUREIX, *Acta Anatomica* (Bâle), 31, 1957, p. 583.
([7]) A. PETROVIC, 11 *th Annual Meeting for Tissue Cult. Assoc.*, Chicago, 1960, p. 36.
([8]) M. HERLANT, *Bull. Micr. Appl.*, 10, 1960, p. 37.
([9]) M. HERLANT et J.-L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2625.

(10) R. GUILLEMIN et B. ROSENBERG, *Endocrinology*, 57, 1955, p. 599.
(11) A. E. SANDERS et E. G. RENNELS, *Z. Zellforsch.*, 49, 1959, p. 263.
(12) M. HERLANT, A. COLONGE et R. COURRIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1170.
(13) R. COURRIER, A. COLONGE, M. HERLANT et J.-L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 645.

(*Faculté de Médecine*, 97, *rue aux Laines, Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *La pseudogestation à répétition chez les rattes séniles.* Note (*) de M. **Pierre Ascheim**, présentée par M. Robert Courrier.

Les vieilles rattes Wistar présentent des pseudogestations à répétition (PGR) qui augmentent avec l'âge. Ces PGR sont authentifiées par la réalisation de déciduomes traumatiques et l'aspect des récepteurs. Elles sont dues à la sécrétion de prolactine d'une hypophyse (souvent tumorale) en déconnexion partielle. L'action de la lumière permanente sur l'hypothalamus induit un œstrus permanent chez ces rattes séniles en PGR.

A partir de l'âge de 12 à 15 mois, la fécondité des rattes diminue, les accouplements se font moins souvent, les cycles œstraux réguliers cessent. Tous les auteurs sont d'accord sur ces faits, de même que sur leur succession dans l'ordre indiqué.

Mais comment les cycles deviennent-ils irréguliers, par quoi sont-ils remplacés, à quels modes régulateurs centraux correspondent ces effets périphériques? Certains auteurs (1) à (3) insistent sur l'œstrus permanent (OP) qui caractérise environ les 2/3 de leurs animaux de 17 mois et peut persister, mais avec une fréquence qui diminue, jusqu'à 30 mois. Les ovaires sont alors dépourvus de corps jaunes. D'autres auteurs insistent au contraire sur la présence de corps jaunes volumineux (4), (5), d'une mucification vaginale (4) et d'une cornification vaginale apparaissent à des intervalles très irréguliers (6).

Nous avons suivi depuis 1959 les rattes Wistar âgées de notre élevage et d'autres Wistar de provenance commerciale : *a.* par des frottis vaginaux (ainsi un groupe de 50 animaux au départ subit des frottis 6 fois par semaine depuis 12 mois, à partir de 15 mois d'âge) : *b.* par des explorations macroscopiques fréquentes des ovaires; *c.* par l'examen histologique des organes intéressés; *d.* par diverses interventions expérimentales. Nous avons pu ainsi constater chez nos animaux les possibilités suivantes d'évolution, en fonction du temps :

cycles réguliers et mort intercurrente (rare);

cycles réguliers → œstrus permanent (OP) et mort intercurrente;

cycles réguliers → OP → atrophie ovarienne et mort intercurrente (rare);

cycles réguliers → OP → pseudogestation à répétition (PGR) et mort intercurrente;

cycles réguliers → OP → PGR → atrophie ovarienne et mort intercurrente (rare);

cycles réguliers → PGR et mort intercurrente;

cycles réguliers → PGR → atrophie ovarienne et mort intercurrente (rare).

En outre, l'OP peut être précédé, suivi ou interrompu par de courtes périodes d'apparence cyclique d'après le frottis vaginal, mais qui sont des « cycles » en réalité anovulatoires (« séquences pseudocycliques » d'Everett). Cette Note rapporte quelques faits relatifs à la PGR sénile.

1. Comme l'indique le schéma évolutif donné plus haut, la fréquence de cet état n'est fonction que de l'âge, lorsque d'autres facteurs, tels que la souche, l'alimentation, l'environnement restent fixes.

Ainsi, le nombre d'animaux séniles à pseudogestation « spontanée » et répétitive est de 76 animaux sur 163 observés, mais ne fournit aucun renseignement utile. Par contre, les pourcentages en donnent : la proportion des PGR est d'environ 16 % à 15 mois, 28 % à 20 mois, 40 % à 23 mois, 70 % au-delà de 27 mois ([11]). La proportion des OP (42 % à 15 mois, 64 % à 20 mois, 52 % à 23 mois, environ 10 % au-delà de 27 mois) est assez comparable à celle donnée par S. Bloch.

D'autre part, si la plupart des PGR étaient déjà dans cet état lors du premier examen, 22 animaux sur les 76 ont été suivis dès avant l'installation de la PGR. La majorité d'entre elles passe de cycles réguliers à la PGR, mais 5 présentent des périodes d'OP avant l'installation de la PGR. Nous y reviendrons.

2. Cette PGR se caractérise :

a. Par l'aspect du frottis vaginal. Un œstrus intervient tous les 12 à 14 jours. Assez souvent, les PGR durent plus longtemps : 18, 23 voire 30 jours, surtout chez des animaux très âgés. Le diœstrus est sans particularités. Par contre, l'œstrus peut être fugace, vite dépassé. Ceci est encore le fait des rattes âgées de plus de 27 mois. On observe parfois un cycle de 4 ou 5 jours intercalé entre deux pseudogrossesses. L'œstrus qui termine une pseudogestation et inaugure la suivante s'accompagne d'une ovulation : 5 fois sur 6, j'ai trouvé des œufs tubaires le lendemain de l'œstrus.

b. Par la morphologie qui sera décrite en détail ailleurs. Les ovaires, les glandes mammaires et le vagin ont l'aspect correspondant à la lactation. Pour l'ovaire, les corps jaunes de 1,4 ou 1,5 mm de diamètre coexistent avec les stigmates de sénilité classiques. Signalons quelques rares déciduomes spontanés. L'hypophyse est toujours volumineuse, parfois tumorale et hémorragique; sa cytologie fera l'objet d'une étude particulière en collaboration avec J. L. Pasteels.

c. Expérimentalement, on provoque l'apparition d'un déciduome traumatique par passage d'un fil dans la lumière utérine le 4e ou 5e jour après un œstrus (9 déciduomes sur 9 essais). Deux fois les fils ont été placés, sans succès, à un autre moment : les 10° et 13e jours de frottis constamment en dioestrus, le début des PG n'étant pas connu.

d. Il faut signaler encore un comportement particulier de ces rattes séniles à PGR : elles essaient de transporter leurs compagnes en les attrapant par la peau du cou, sans les mordre, comme font les rattes allaitantes avec leurs petits.

e. La courbe de poids des 22 animaux « évolutifs » ayant abouti à une PGR montre que 16 fois, le poids a augmenté (de 10 à 40 g, moyenne : 20 g) lors du passage à la PGR, 5 fois il est resté stable.

3. La PGR est donc une éventualité fréquente chez des rattes suffisamment âgées, occupant le dernier tiers de leur vie; la plupart des animaux en PGR observés meurent dans cet état; quelques-uns seulement passent au stade de l'atrophie ovarienne. Cette PGR est conditionnée, en tant que pseudogestation, par la sécrétion hypophysaire de LTH (ou prolactine), comme en témoigne l'aspect cytologique de cette glande. On sait qu'expérimentalement, la sécrétion de LTH peut se faire de façon autonome, sans contrôle hypothalamique. Chez les rattes séniles, cette autonomie de la fonction LTH joue un rôle important. Mais, en outre, le caractère « répétitif » de cette PG implique un certain maintien des liaisons hypothalamo-hypophysaires, permettant aux substances hypothalamiques d'assurer la décharge, à périodicité longue, de LH. La PGR sénile évoque les résultats ([7]), ([8]), ([9]) obtenus par greffe hypophysaire chez des animaux entiers ou hémi-hypophysectomisés, ou le comportement des rattes porteuses de tumeurs à prolactine ([10]).

4. Insistons pour terminer sur deux points importants : *a.* en exposant des PGR à l'éclairage permanent, nous avons obtenu 6 fois sur 7 des OP vérifiés par frottis et inspection ovarienne. Soustraits à cet éclairage, les cinq survivants reviennent à l'état de PGR. Par contre, nous n'avons jamais observé dans l'évolution spontanée de nos rattes séniles un OP succédant à une PGR; *b.* ce qui nous semble toutefois plus étonnant, c'est que des rattes séniles en OP entrent spontanément en PGR. Un cycle normal de 4,5 jours assure parfois la transition ([12]); souvent, celle-ci se fait directement et sans particularités visibles. Or, pendant la période d'OP sénile, aucune décharge de LH n'a eu lieu. Mais, qu'on implique un défaut de sécrétion du LH hypophysaire, une déficience hypothalamique en facteur de décharge de LH ou une interruptoin du passage vasculaire hypothalamo-hypophysaire, il faut bien admettre une lésion temporaire, réversible, puisque la PGR requiert de nouveau une décharge en LH.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) S. A. ASDELL et M. F. CROWELL, *J. Nutrit.*, 10, 1935, p. 13.
([2]) J. W. EVERETT, *Endocrinology*, 25, 1939, p. 123; 27, 1940, p. 681.
([3]) S. BLOCH et E. FLURY, *Gynaecologia*, 147, 1959, p. 414.
([4]) J. M. WOLFE, *Amer. J. Anat.*, 72, 1943, p. 361.
([5]) A. MANDL, *J. Endocrin.*, 18, 1959, p. 438.
([6]) D. L. INGRAM, *J. Endocrin.*, 19, 1959, p. 182.
([7]) O. MÜHLBOCK et L. M. BOOT, *Ann. Endocrin.*, 17, 1956, p. 338.
([8]) J. J. ALLOITEAU, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1047.
([9]) G. MAYER, J. THÉVENOT-DULUC et J. M. MEUNIER, *Ann. Endocrin.*, 21, 1960, p. 650.
([10]) J. J. ALLOITEAU, in *Histophysiologie du complexe hypothalamo-hypophysaire*, Paris, 1961, p. 222 (dactyl.) (Séminaires du Collège de France, Chaire d'Histophysiologie, n° 1).
([11]) Pour 15, 20, 23 mois, il s'agit d'une même population animale; les rattes âgées de plus de 27 mois appartiennent à un autre groupe.
([12]) Bloch et Flury ([3]) signalent la réapparition de cycles après l'OP.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France.*)

NUTRITION. — *Influence de la carence en vitamine A sur la gestation et la lactation de la Ratte.* Note (*) de M. **Stanislas Wojcik**, présentée par M. Robert Courrier.

Une carence en vitamine A, qui abaisse les réserves hépatiques au minimum physiologique, ne perturbe pas la gestation de la Ratte, mais a une légère influence sur ses aptitudes laitières appréciées par la croissance des petits.

La vitamine A est réputée nécessaire aux fonctions de reproduction [1] et intervient, d'autre part, au cours de la protéinogenèse [2], [3]. Nous avons voulu vérifier son rôle exact en réalisant des conditions expérimentales telles que seule la carence en axérophtol soit en cause en dehors d'autres facteurs, notamment de différences dans la consommation de protides.

Conditions expérimentales. — Trente-quatre rattes d'un poids moyen de 225 g recevaient deux types de repas : un repas protéique contrôlé correspondant à l'ingestion quotidienne de 162 mg d'azote par jour sous forme de caséine; un repas calorique équilibré en sels minéraux, contenant toutes les vitamines sauf la vitamine A, et alloué *ad libitum*. Deux lots de 17 animaux ont été constitués : un lot carencé sans supplément alimentaire, un lot témoin équilibré ingérant 60 μg d'axérophtol par jour dans le régime protidique. Après une prépériode d'observation de 45 jours, toutes les rattes ont été accouplées. Des sacrifices réguliers ont été faits aux 13e et 21e jours de gestation; les rattes survivantes ont été suivies pendant les 16 premiers jours de lactation.

Dosage de la vitamine A hépatique. — En fin de gestation, les rattes carencées atteignaient le *minimum physiologique* des réserves hépatiques de vitamine A. Le lot témoin présentait des réserves normales (tableau I)

Tableau I.

Teneur du foie en axérophtol (μg/g frais).

	13e jour de gestation.	21e jour de gestation.	16e jour de lactation.
Lot carencé	17,6	9,1	10
Lot témoin	60,1	75,9	124

Aucun signe clinique n'était visible chez les mères carencées.

Variations de poids des mères pendant la gestation. — Les rattes carencées ont ingéré librement moins de calories (offertes *ad libitum*) que les témoins, l'écart moyen entre les deux lots étant de 20 %. Malgré cette différence, les animaux privés de vitamine A ont autant gagné de poids pendant la gestation que les témoins (tableau II).

D'une part, nous confirmons les observations de Champigny et Jacquot [4] montrant que la limitation quantitative d'azote affecte peu l'anabolisme

gravidique puisque l'apport quotidien de 162 mg d'azote correspond au besoin d'entretien. D'autre part, la déficience de vitamine A ne modifie pas les gains pondéraux de gestation. Cependant, le bénéfice propre des mères, compte non tenu des produits de la conception, est plus faible dans le lot en avitaminose A : 7,4 g en moyenne par animal contre 11,2 g. De même, le taux des protéines hépatiques, témoin fidèle de l'intensité de la protéinogenèse, est plus bas dans le lot carencé (217 mg d'azote hépatique total) que chez les témoins (261 mg). Bien que significatifs, ces

TABLEAU II.

	13e jour de gestation.	21e jour de gestation.	16e jour de lactation.
Lot carencé	+26,7	+57,4	−55,2
Lot témoin	+19,8	+63,4	−60,0

écarts sont néanmoins faibles et l'on peut conclure que la privation de vitamine A n'influence pas sensiblement l'anabolisme gravidique. Quant aux pertes de poids des femelles allaitantes, elles sont pratiquement identiques dans les deux lots ($p > 0{,}05$).

Évolution de la gestation. — Le manque de vitamine A ne perturbe pas le déroulement normal de la gravidité : les témoins sacrifiés au 13e jour avaient en moyenne 9,2 fœtus pesant en tout 5,1 g; chez les carencés, ces valeurs étaient de 10,4 fœtus d'un poids total de 4,7 g. Même identité chez les gestantes sacrifiées au 21e jour : 10,4 fœtus par ratte du lot carencé représentant 53,7 g de contenu utérin et, respectivement, 9,4 fœtus et 55,6 g dans le lot témoin. Le tableau III indique l'état des petits après délivrance naturelle.

TABLEAU III.

	Nombre de petits vivants.	Poids total de la portée (g).	Poids moyen d'un petit vivant (g).
Lot carencé	9,5	43,2	4,72
Lot témoin	9,0	45,2	5,12

Les différences apparentes de poids n'atteignent pas le seuil de la signification. Nous n'avons observé aucune malformation visible des fœtus ou des nouveau-nés.

Lactation. — Les observations ont été interrompues les quatre jours suivant la mise bas, au cours desquels on égalisait les portées à sept petits par femelle. Le comportement des enfants et des mères a été suivi jusqu'au 16e jour (tableau IV).

TABLEAU IV.

	Gains de poids moyens de la portée (g).			Pertes de poids moyennes des mères (g).		
Jours de lactation	4-8.	8-12.	12-16.	4-8.	8-12.	12-16.
Lot carencé	86	75,5	62,0	13,8	12	9,8
Lot témoin	109,7	85	66,0	15,3	14,3	14,3

Au début de la lactation, les petits allaités par les femelles recevant de l'axérophtol avaient une croissance plus rapide que ceux dont les mères étaient carencées. Cet effet disparaît plus tard et les croissances deviennent pratiquement identiques dans les deux lots. Les pertes de poids des mères ont toujours été plus élevées chez les rattes témoins. Aucune mortalité n'a été enregistrée au cours des 16 jours d'observation.

Bilans azotés. — Le bilan azoté a été mesuré sur deux lots de six rattes placées en cage à métabolisme. La rétention azotée a été sensiblement la même pour toutes les gestantes : 5,223 g en 20 jours chez les carencées d'azote contre 5,520 g chez les témoins. En fin de gestation (entre 17 et 20 jours) on note cependant une rétention légèrement, mais significativement, plus élevée chez les témoins. Au cours de la lactation, les rattes privées de vitamine A ont significativement retenu moins d'azote que les témoins : 4,240 g d'azote en 12 jours contre 4,738 g dans le lot témoin.

En bref, une carence de vitamine A, qui diminue fortement les réserves hépatiques et les abaisse au minimum physiologique, semble compatible avec l'évolution normale de la gestation de la Ratte : le développement utérin n'est en rien perturbé, ni l'état des petits à la naissance. Seuls, les bénéfices propres de la mère (gain de poids vif après mise bas) sont légèrement plus faibles. Par contre, la déficience de vitamine A affecte la rétention azotée des mères allaitantes ce qui entraîne une moins bonne croissance des petits au début de la lactation.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) G. Bourdel, R. Jacquot, M. Klein et G. Mayer, *Ann. Nutrit. Aliment.*, 15, 1961, p. B 337-383.

(2) J. S. Lowe et R. A. Morton, *Vitamins and Hormones*, 14, 1956, p. 97-137.

(3) T. Moore, *Vitamins and Hormones*, 18, 1960, p. 431-437.

(4) O. Champigny et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2765.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S. Bellevue, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Existence d'un intervalle de température favorable au développement des œufs asséchés de* Chirocephalus stagnalis *Shaw (Crustacé Phyllopode).* Note (*) de M. **Michel Nourisson**, présentée par M. Louis Fage.

En 1958 ([1]), nous avons démontré que le développement des œufs non asséchés de *Chirocephalus stagnalis* ne se produit qu'entre des limites de températures bien déterminées. Dans cette présente Note, nous étendons ces résultats aux œufs asséchés.

Les œufs utilisés pour ces recherches ont été récoltés à partir de femelles ovigères ([2]) prélevées dans une mare située sur la commune de Blénod-les-Pont-à-Mousson, en Meurthe-et-Moselle, et élevées au laboratoire pendant quelques jours. Dès la ponte, les œufs sont isolés et asséchés à l'étuve à 25°C, pendant 20 jours. Ils sont ensuite répartis, au hasard, en 10 lots de 50 œufs, puis immergés à différentes températures : 5, 8, 10, 13, 15, 16, 18, 22 et 25°C. Pour réaliser cette gamme de températures, nous avons construit un appareil identique à celui que Chaigneau ([3]) a employé pour étudier l'action des facteurs externes sur le développement des œufs de *Lepidurus apus*. Les températures ainsi obtenues demeurent constantes, à 1°C près, pendant toute la durée de l'expérience.

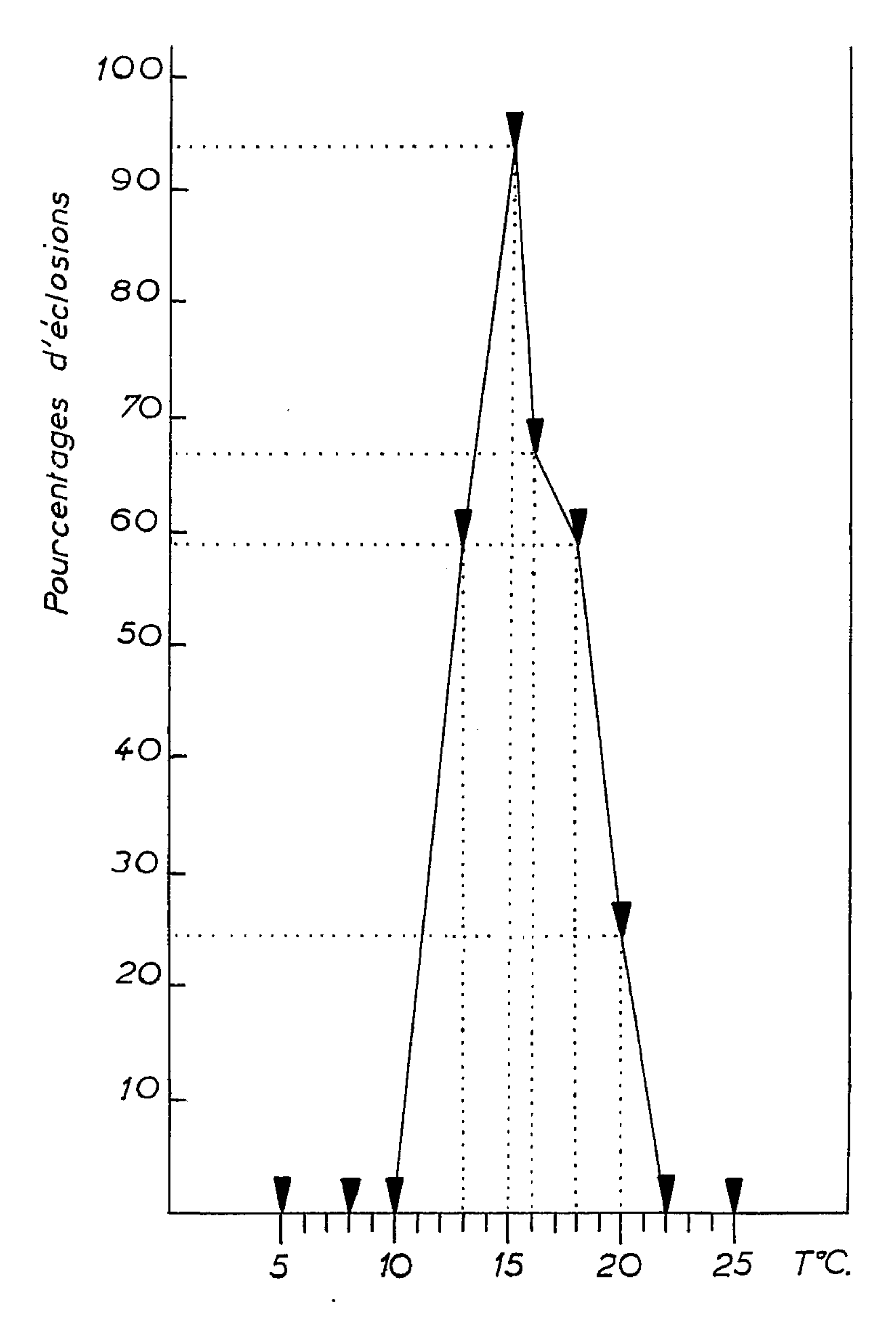
Les premières éclosions se produisent 12 ou 13 jours après le début de l'immersion et se succèdent pendant deux semaines environ. L'expérience est arrêtée 15 jours après la dernière éclosion.

Les résultats consignés sur le graphique ci-joint font apparaître que les hautes températures (22 et 25°C) et les basses températures (5, 8 et 10°C) inhibent momentanément le développement des œufs asséchés, tandis que celles comprises entre 10 et 22°C sont favorables à leur éclosion. De plus, il existe une température donnée pour laquelle le pourcentage des éclosions est le plus élevé; cet optimum thermique est voisin de 15°C. Cela a d'ailleurs été confirmé en rassemblant les œufs non encore éclos à la fin de l'expérience et en les plaçant à une température maintenue constante à 15°C. Dans ces conditions, et moins de cinq jours après, nous avons dénombré plusieurs dizaines de nauplii; deux semaines plus tard, le pourcentage des éclosions ainsi obtenues s'élevait à 92,8.

Bien que nous n'ayons pas encore déterminé avec précision la température idéale pour le développement des œufs non asséchés, nos précédentes recherches ([1]) nous amènent à penser que cet optimum thermique est identique à celui des œufs qui ont subi une forte dessiccation. Ce qui revient à dire que le développement des œufs, qu'il y ait assèchement ou non, demeure toujours soumis aux mêmes conditions de température.

Dès lors, on est en droit de se demander si l'assèchement a quelque influence sur le développement des œufs et s'il a vraiment l'importance que les Auteurs et nous-même ([4]) lui avons donnée jusqu'à présent.

Quoi qu'il en soit, et bien que J. Dutrieu ([5]), dans un récent Mémoire sur le développement de l'Artémie, n'accorde à ce facteur qu'une impor-



tance très relative, on ne peut mettre en doute la prépondérance de l'influence de la température sur le développement des œufs, asséchés ou non, de *Chirocephalus stagnalis*. Ces conclusions rejoignent celles de Chaigneau ([2]) concernant l'éclosion des œufs de *Lepidurus apus* et sont en accord avec les nombreuses observations que nous avons faites dans la nature ([6]). Il est probable que l'existence d'un optimum thermique, propre à chaque espèce, soit de règle chez la plupart des Crustacés Phyllopodes.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3122.

(2) Dans un travail antérieur, nous avons signalé que chez *Chirocephalus stagnalis* les ovocytes sont stockés dans les oviductes et ne passent dans la poche à œufs qu'après l'accouplement (*La Terre et la Vie*, 106, n° 1, 1959, p. 174-182).

(3) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 398-407.

(4) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3223.

(5) *Arch. Zool. exp.*, 99, n° 1, 1960, p. 1-134.

(6) M. Nourisson et P. Aguesse, *Année Biologique* (sous presse).

(*Institut de Biologie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Induction sexuelle et intersexualité chez une Hydre gonochorique* (Hydra fusca) *par la méthode des greffes*. Note (*) de Mme **Élisabeth Pirard**, transmise par M. Paul Brien.

Hydra fusca, ainsi qu'en témoignent les cultures entretenues depuis de nombreuses années, est une espèce gonochorique stable. Par contre, des mâles de *H. attenuata* présentent sporadiquement l'intersexualité et même l'inversion sexuelle, l'une et l'autre momentanées cependant (P. Brien, 1951) (1). *Hydra viridis* est naturellement hermaphrodite. Les ampoules testiculaires se forment et sont fonctionnelles dans la région supérieure de la colonne, tandis que les taches ovariques apparaissent dans la moitié postérieure.

Or, les cellules germinales dérivent des cellules interstitielles de la base de l'ectoderme et qui sont, en leur fonction normale, essentiellement des somatocytes. Dès qu'elles sont induites en gamétogenèse, elles deviennent sexuellement bivalentes. Leur orientation sexuelle dépendrait de l'état physiologique du polype, variable d'un sexe à l'autre et selon l'axe oral-aboral chez *H. viridis* (P. Brien, 1950-1951) (1).

S'il en est bien ainsi qu'arriverait-il si, dans une espèce gonochorique stable, les deux sexes étaient associés par la technique de greffe ?

La greffe de tronçons transversaux ne peut être envisagée, elle se prêterait difficilement à une interprétation sûre, puisque le tronçon antérieur portant l'hypostome et la zone de croissance, l'emporterait de toute façon sur le tronçon postérieur.

L'expérience doit être faite par la greffe longitudinale :

1° Fendre longitudinalement deux Hydres de sexes différents pour accoler une moitié femelle à une moitié mâle. Dans cette opération la régénération réussit parfaitement.

2° Par une incision selon la génératrice de la colonne et du pédoncule, ouvrir deux polypes de sexes différents, puis les étaler en les appliquant l'un à l'autre, endoderme contre endoderme.

Dans les deux cas la technique est à peu près la même, l'une des moitiés d'une Hydre ou l'Hydre complète est étalée sur une couche de paraffine dans une boîte de Petri et fixée par quatre fils de platine, on y applique et l'on fixe l'autre moitié ou l'autre Hydre. Après quelques heures (3 h environ), les fils sont retirés, la soudure est faite. Dans le premier cas, une Hydre est reconstituée, formée d'une moitié longitudinale mâle et d'une moitié longitudinale femelle. Dans la seconde expérience, on obtient une Hydre double [W. Isajew (2), 1926; P. Brien, 1955 (1)]. Cette seconde opération ne réalise cependant pas les conditions d'une parabiose pareille à celle qui fut pratiquée chez les embryons de Batraciens. L'Hydre double ne tarde pas à se régulariser en une Hydre normale. Après 2 à 3 jours,

en effet, elle se contracte, s'étend, se nourrit, se comporte comme une *Hydra fusca* typique; elle en retrouve la structure, la dimension, et ses tentacules se soudent entre eux pour reconstituer le nombre spécifique. Cette Hydre ayant retrouvé son aspect normal n'en est pas moins constituée d'éléments mâles et d'éléments femelles. Six jours après l'opération, les Hydres sont placées à 8° afin de provoquer la gamétogenèse (P. Brien, 1949) ([1]).

A. Dans la première expérience, il est difficile d'obtenir des fragments de valeur égale et qui soient chacun la moitié parfaite d'un polype. Les résultats seront donc quelque peu variables. Sur douze individus opérés, la masculinisation s'est manifestée avec une très grande netteté, dans huit individus. Leurs colonnes gastriques portent, sur toute leur étendue, de grosses ampoules testiculaires où se déroulent la spermatogenèse normale.

Six d'entre eux sont exclusivement mâles, toutefois une ou deux ampoules testiculaires de la face génétiquement femelle contiennent parfois quelques oogonies en régression et dans un cas, un ovocyte pourvu de sa vésicule germinative, resté petit et enveloppé entièrement de spermatocytes et de spermatozoïdes.

Deux individus portant sur toute la colonne de nombreuses ampoules testiculaires sont intersexués et même hermaphrodites. Tandis que la moitié mâle est exclusivement mâle, la moitié génétiquement femelle maintient, à la base de la colonne, des taches ovariques où des oocytes normaux se forment et éclosent. Toutefois, à des niveaux de plus en plus élevés de cette portion génétiquement femelle, les tumescences contiennent de moins en moins d'oogonies, de plus en plus de spermatogonies, qui seules occuperont les ampoules les plus voisines de la région hypostomiale.

Dans deux individus enfin, les moitiés constituantes n'ont subi qu'une faible modification. L'une est presque exclusivement femelle, l'autre étant exclusivement mâle. Toutefois, l'ovogenèse est retardée par rapport à la spermatogenèse.

B. La *deuxième expérience* offre plus de garanties d'associer par la greffe, des portions de sexes différents d'égale valeur, puisqu'elles proviennent chacune d'un polype entier. Elles ne sont toutefois pas rigoureusement semblables.

Les résultats en sont plus uniformes et beaucoup plus démonstratifs. La masculinisation est totale. Des dix individus opérés, neuf ont pu être maintenus en élevage à 8°. Sept d'entre eux sont exclusivement mâles, la colonne étant couverte sur toute son étendue de grosses ampoules testiculaires en spermatogenèse normale.

Deux autres individus, entièrement masculinisés d'ailleurs, présentent une légère intersexualité, sur la face génétiquement femelle et phénotypiquement mâle. Une ou deux ampoules spermatiques contiennent dans

la masse compacte en spermatogénese quelques oogonies en involution. L'une d'elles possède même un oocyte avec tache germinative.

C. *Remarque.* — Dans l'une et l'autre série, la croissance des individus opérés s'est faite dans l'état de masculinisation. La gamétogenèse qui se manifeste en dernier lieu sous l'hypostome est toujours spermatique. Les quelques bourgeons qui ont pu se former au froid et au cours de la gamétogenèse sont exclusivement mâles.

Conclusions. — Dans l'une et l'autre série de greffes longitudinales, l'association des tissus femelles aux tissus mâles entraîne, dans les polypes reconstitués, une compétition entre les deux fonctions sexuelles d'où résulte la prépondérance de la fonction mâle, transmise d'ailleurs aux bourgeons de première génération.

Une telle compétition déterminant l'inversion du sexe génotypiquement femelle, ne peut s'expliquer qu'en admettant un état physiologique et hormonal différents dans chacun des sexes.

P. Brien (1961) (3) a déjà conclu que la mise en état gamétique des Hydres serait peut-être déterminée en dernière analyse par des sécrétions endocriniennes consécutives à la physiologie de la digestion. S'il en était ainsi d'après les expériences résumées ci-dessus, il faudrait conclure, en outre, que ces fonctions sont différentes dans les deux sexes ou selon l'axe oral-aboral d'un même polype lorsqu'il est hermaphrodite (*H. viridis*).

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) P. Brien. M. Reniers, *Bull. Biol. France et Belg.*, 83, n° 4, 1949, p. 294-395; *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 81, 1950, p. 3-110; *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 82, n° 2, 1951, p. 285-327; *Bull. Biol. France et Belg.*, 89, n° 3, 1955, p. 258-325.

(2) W. Isajew, *Roux Arch. Entwiklungsmechanik*, 108, 1926, p. 1-67.

(3) P. Brien, *Bull. Biol. France et Belg.*, 95, n° 2, 1961.

(*Laboratoire de Zoologie systématique et de Biologie animale, Université Libre de Bruxelles.*)

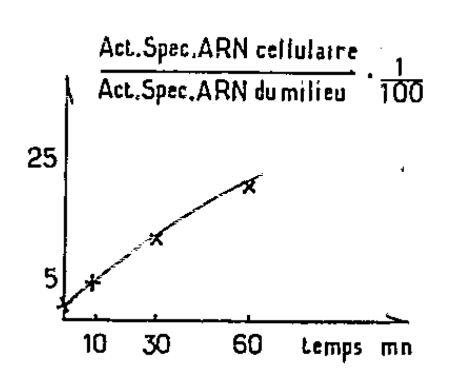
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporation d'acide ribonucléique marqué par* ^{32}P *ou* ^{14}C *dans des cellules d'ascite tumorale.* Note (*) de

Mme **Louise Harel**, M. **Jacques Harel** et Mme **Fanny Lacour** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'ARN marqué est incorporé dans les cellules d'ascites avec un rendement élevé. L'incorporation d'ARN-^{14}C, est négligeable dans l'acidosoluble, elle n'est pas abaissée par l'adjonction de nucléotides non marqués, elle est inhibée par le traitement préalable à la RNase. Ces faits indiquent une absorption préférentielle d'ARN non dégradé.

Les recherches de deux d'entre nous sur le rôle de l'acide ribonucléique (ARN) dans la cancérisation, nous ont incité à étudier l'absorption d'ARN radioactif par les cellules de l'ascite tumorale FLS de la Souris (2).

L'ARN de cellules d'ascite tumorale a été marqué *in vivo* par inoculation intrapéritonéale de phosphate ^{32}P ou d'acide orotique 6-^{14}C, extrait suivant la technique au phénol modifiée (2), (3) et purifié par précipitations successives dans l'éthanol à 66 % en milieu acétique pH 4,5. Le lavage du précipité a été poursuivi jusqu'à radioactivité négligeable dans la phase liquide, et l'ARN a été dissous en solution saline isotonique. L'analyse de l'hydrolysat par ionophorèse (et autoradiographie) a permis de déterminer l'activité des nucléotides constitutifs. Celle d'ARN ^{32}P a révélé la présence en quantité minime d'un autre composé phosphoré très radioactif (20 à 50 % de l'activité de l'hydrolysat). Celle d'ARN ^{14}C a montré le marquage exclusif des deux nucléotides pyrimidiques.



Des parties aliquotes d'une suspension de cellules ascitiques prélevées en phase de croissance exponentielle, lavées et « synchronisées » par un séjour de 12 h à 2°C ont été incubées en présence d'ARN dans les conditions indiquées dans les tableaux I et II. Après des temps variables, la suspension cellulaire a été lavée dans NaCl 0,14 M jusqu'à élimination totale de la radioactivité du milieu, reprise dans l'eau distillée, puis congelée et décongelée. La radioactivité absorbée a été mesurée sur les fractions P acidosoluble et acidoinsoluble pour ^{32}P, et sur les fractions « acides nucléiques » et acidosoluble de Schneider pour ^{14}C.

Résultats. — Au temps 0, il y a une faible incorporation de la radioactivité qui augmente régulièrement avec le temps (graphique).

TABLEAU I. — ARN ^{32}P.

Expérience n°		Quantités ajoutés dans le milieu (μg/ml) ([a]).	Activité spécifique (coups/mn/μg de P) dans l'ARN du milieu.	Activité spécifique (coups/mn/μg de P) dans l'acidoinsoluble des cellules ([b]).	% d'activité incorporée dans l'acido-soluble ([d]).
1.....	ARN-^{32}P	400	120	9	37
		140	120	3,2	40
2.....	»	500	40	8,8	20
		Id. + AGCU : 800	40	3,9	50
3.....	»	1 000	80	5,8	36
		Id. + AGCU : 1 500	80	3,2	50
4.....	»	800	50	5,1	42
		400	50	2,6	41
		Id. + AGCU : 400	50	1,3	62
5.....	»	900	110	7	60
		Id. + AGCU : 1 100	110	3,5	67
6.....	»	350	25	1,2	55
		Id. + GCU : 700	25	1,4	55

TABLEAU II. — ARN ^{14}C.

Expérience n°		Quantités ajoutées dans le milieu (μg/ml) ([a]).	Activité spécifique (coups/mn/μg d'ARN) dans l'ARN du milieu.	Activité spécifique (coups/mn/μg d'ARN) dans l'ARN des cellules ([b]).	% d'ARN marqué intra-cellulaire ([c]).	% d'activité incorporée dans l'acido-soluble ([d]).
7.....	ARN-^{14}C	1 000	6,9	1,8	26	< 1
		Id. + AGCU : 1 000	6,9	2,7	39	< 1
8.....	»	600	7,2	1,1	15,3	5
		Id. + CU : 600	7,2	1,1	15,3	5
9.....	»	1 500	1,6	0,28	17,5	< 1
		Id. + CU : 1 500	1,6	0,25	15,7	< 1
10.....	»	500	3,2	0,46	14,4	1
		Id. traité à la RNase (0,5)	3,2	0,03	0,9	50
		ARN-^{14}C : 500 + bentonite : 200	3,2	0,67	20,9	1
		Id. traité à la RNase (0,5)	3,2	0,05	1,5	43

([a]) Milieu de Earle + 10% de 199 contenant 10^7 cellules/ml; CU, GCU, AGCU, mélange équimolaire de deux, trois ou quatre mononucléotides. Exp. 9 : RNase ajoutée à l'ARN 1 h avant l'expérience. Bentonite ([3]) ajoutée lors de la solubilisation de l'ARN ou après action de la RNase.

([b]) Après 60 mn d'incubation à 37°C.

([c]) Suivant le rapport $\frac{\text{activité spécifique ARN intracellulaire}}{\text{activité spécifique ARN du milieu}}$.

([d]) Suivant le rapport $\frac{\text{activité dans l'acidosoluble dans les cellules}}{\text{activité totale incorporée}}$.

Après 60 mn, qu'il s'agisse de ^{32}P ou de ^{14}C, la radioactivité absorbée par les cellules est toujours importante mais variable (tableaux). Toutefois pour une même préparation elle est proportionnelle à la quantité d'ARN radioactif introduit dans le milieu (exp. 1 et 4). L'adjonction à l'ARN

de tampon phosphate en excès n'a jamais modifié les résultats, ce qui exclut la contamination par du phosphate minéral marqué. La comparaison des tableaux I et II montre qu'une forte proportion de l'activité ^{32}P incorporée passe dans l'acidosoluble des cellules, tandis que l'activité ^{14}C se retrouve presque exclusivement dans la fraction « acides nucléiques » (sauf quand l'ARN est dégradé par la RNase). L'adjonction des quatre mononucléotides diminue beaucoup le marquage par ^{32}P de la fraction acidoinsoluble (exp. 2, 3, 4 et 5) et stimule plutôt l'absorption d'ARN ^{14}C (exp. 7). Ces différences trouvent une explication simple si l'on admet que le composé phosphoré marqué par ^{32}P et non par ^{14}C, découvert après ionophorèse, est de l'ATT lié à l'ARN. Cet ATP marquerait la fraction acidosoluble. En outre, l'inhibition de l'activité ^{32}P dans la fraction acides nucléiques par adjonction des quatre nucléotides ne traduit pas une dilution de nucléotides « chauds » qui seraient libérés par l'ARN marqué puis utilisés dans les synthèses cellulaires; elle indiquerait un échange isotopique entre ATP marqué et AMP en excès car l'omission d'AMP dans le mélange de nucléotides abolit l'action inhibitrice (ex. 6).

Ces données jettent un doute sur la signification des résultats d'incorporation d'ARN ^{32}P, obtenus en l'absence de tels contrôles ([5]). Seul le marquage par ^{14}C lève toute équivoque : le traitement préalable de l'ARN par la RNase inhibe radicalement l'incorporation (exp. 10) et c'est seulement dans ce cas qu'une proportion appréciable de l'activité ^{14}C absorbée passe dans l'acidosoluble. A l'inverse la stabilisation de l'ARN par la bentonite favorise l'incorporation. Cette absorption préférentielle d'ARN non dégradé a été observée dans chaque expérience aux différents temps étudiés. Ainsi une éventuelle synthèse de l'ARN cellulaire, aux dépens de nucléotides provenant de l'ARN radioactif, ne saurait rendre compte de nos résultats. Enfin la proportion d'ARN incorporé peut dépasser après une heure 25 % de l'ARN total, des cellules et des expériences en cours montrent que le rendement semble être d'autant meilleur que l'ARN ajouté a un poids moléculaire plus élevé.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Jeanne Hermet et Mlle Marie-Françoise Lozay.

(2) F. Lacour, J. Lacour, J. Harel et J. Huppert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 24, 1960, p. 301.
(3) J. Huppert et F. K. Sanders, *Nature* (London), 182, 1958, p. 515.
(4) H. Fraenkel-Conrat, B. Singer et A. Tsugita, *Virology*, 14, 1961, p. 54.
(5) H. Amos, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 5, 1961, p. 1.

(*Centre de Recherches physiologiques et biochimiques sur la cellule normale et cancéreuse* et *Institut Gustave-Roussy, Villejuif.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les phosphopeptides de certains extraits tissulaires*, Note (*) de M. **Marc Ledig**, Mlle **Hélène Feigenbaum** et M. **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

Après l'extraction de l'acidosoluble et des lipides du foie de rat et du cerveau de bœuf, on a pu isoler dans le résidu soumis à une hydrolyse alcaline 12 phosphopeptides. Ces phosphopeptides qui gênent dans certaines conditions le dosage des acides ribonucléiques font partie des phosphatidopeptides tissulaires.

Quand on traite un tissu successivement par des solutions acides (CCl_3COOH, ClO_4H) et des solvants organiques (alcool-éther, méthanol-chloroforme) pour éliminer les composés acidosolubles et lipidiques, on obtient un extrait contenant entre autres des protéines et des acides nucléiques. La technique de G. Schmidt et S. J. Thannhauser (1) recommande une hydrolyse alcaline de cet extrait afin de séparer les produits de dégradation des acides ribo- et désoxyribonucléiques (ARN et ADN). En effet, après traitement de l'hydrolysat alcalin par un acide, on obtient une fraction acidosoluble contenant les ribonucléotides de l'ARN et un précipité dans lequel on trouve des oligonucléotides de l'ADN.

De nombreux auteurs (2) à (6) ont montré que dans la fraction qui contient les ribonucléotides de l'ARN et le PO_4 des phosphoprotéines, il existe également d'autres composés phosphorés dont certains ont été identifiés comme étant de l'inositol monophosphate, un peptide contenant de la phosphosérine et de l'inositol diphosphate dans le cas du cerveau.

Ayant mis en évidence la présence dans cette même fraction d'autres substances contenant des ions phosphates, nous avons cherché à en préciser la nature.

Nos essais ont porté sur du foie de rat et sur du cerveau de bœuf. Après extraction des composés acidosolubles par du CCl_3COOH à 10 % et des composés lipidiques par l'alcool-éther dans l'appareil de Kumagawa, le résidu est soumis à une hydrolyse alcaline avec de la potasse N/2 selon G. Schmidt et S. J. Thannhauser (1). L'hydrolysat alcalin est traité au $HClO_4$ concentré afin d'obtenir la fraction acidosoluble contenant les ribonucléotides et les autres composés phosphorés.

Cette solution acide est partiellement neutralisée par de la potasse (pH 6,8) puis versée sur une colonne de charbon Activit XL 50, traité préalablement par de l'acide acétique à 50 % bouillant. L'effluat, ainsi que l'éluat obtenu par lavage de la colonne de charbon par un mélange alcool-NH_4OH-eau (50 : 2 : 48 en volume) sont soumis à une électrophorèse sur papier Whatman n° 1 selon la technique décrite par P. Boulanger, P. Paysant et G. Biserte (7) : tampon à pH 3,5; pyridine-acide acétique-eau (6 : 20 : 974 en volume); tension, 350 V, soit 9 V/cm; intensité, 10 mA.

Dans l'effluat de la colonne de charbon, nous avons ainsi mis en évidence à côté du H_3PO_4 quatre groupes de composés phosphorés. Dans l'éluat de la colonne de charbon, nous trouvons huit groupes de composés phosphorés dont quatre représentent les ribonucléotides de l'ARN.

Les substances isolées de l'effluat et de l'éluat en dehors des nucléotides sont soumis à une chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1; durée, 12 h à 27°, solvants propanol-acide acétique-eau (60 : 20 : 20). Nous avons alors pu séparer 14 composés phosphorés : l'inositol monophosphate, 12 phosphopeptides et l'inositol diphosphate dans le cas du cerveau. La révélation de ces composés sur le chromatogramme a été effectuée parallèlement par la ninhydrine 0,25 % dans l'acétone et la méthode de C. S. Hanes et F. A. Isherwood (8).

L'inositol et ses composés phosphorés ont été identifiés par la technique de P. Fleury, J. E. Courtois et P. Malangeau (9). Sur les phosphopeptides élués à partir des chromatogrammes, nous avons déterminé le PO_4 selon P. S. Chen, L. Y. Toribara et H. Warner (10), l'azote par la méthode de Kjeldahl et la répartition des acides aminés par chromatographie bidimensionnelle en utilisant les solvants suivants : butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5), phénol-eau (8 : 2) dans une atmosphère d'ammoniaque. Les résultats obtenus permettent de conclure que les phosphopeptides isolés contiennent 6 à 8 mol d'acides aminés.

Dans le cas du foie de rat, les animaux avaient reçu 300 μC de $^{32}PO_4H_3$ par 100 g de poids corporel 24 h avant le sacrifice. Les activités spécifiques des phosphopeptides différentes de l'un à l'autre ont confirmé leur individualité.

Un traitement parallèle des mêmes tissus par la méthode de F. N. Le Baron et J. Folch-Pi (11) nous a permis de conclure que les phosphopeptides isolés font partie des phosphatidopeptides décrits par ces auteurs.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.
(2) J. N. Davidson et R. M. S. Smellie, *Biochem. J.*, 52, 1952, p. 594.
(3) C. G. Huggins et D. V. Cohn, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 257.
(4) J. N. Davidson, S. C. Frazer et W. C. Hutchinson, *Biochem. J.*, 49, 1951, p. 311.
(5) Y. Moule, *Arch. Sc. Phys.*, 7, 1953, p. 161.
(6) W. C. Hutchinson, G. W. Crosbie, C. B. Mendes, W. M. McIndoe, M. Childs et J. N. Davidson, *Biochem. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 44.
(7) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 2067.
(8) *Nature*, 164, 1949, p. 1107.
(9) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 537.
(10) *Analyt. Chem.*, 28, 1956, p. 1756.
(11) *J. Neurochem.*, 1, 1956, p. 101.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

MICROBIOLOGIE. — *Sur les lipides des formes* L *stables du Proteus* P 18. Note (*) de MM. **Jean Krembel**, **Antonin Deluzarche** et **Raymond Minck**, présentée par M. Robert Courrier.

La teneur en lipides des formes L de *Proteus* P 18 se situe aux environs de 25 %. Nous n'avons pas pu identifier de cholestérol.

La teneur en lipides de la souche normale de *Proteus* P 18 est de 6 à 7 %, alors que celle des formes L du même *Proteus*, cultivé en voile en présence de sérum de cheval, serait d'environ 25 % [(Vendrely et Tulasne ([1])].

Récemment, Terranova et Mandel ([2]) ont obtenu des résultats plus faibles (de 10 à 12 %), en cultivant les mêmes formes L en milieu hypertonique contenant également du sérum de cheval. Nous avons repris ce travail en nous plaçant dans des conditions expérimentales telles que les causes d'erreurs dues au milieu soient réduites au minimum; nous avons, en effet, adapté la culture « en voile » des formes L « stables » à un milieu liquide entièrement synthétique (milieu de Medill et O'Kane) décrit par Minck, Kirn et Galleron ([3]), contenant du lactate de sodium, du sulfate d'ammonium divers sels minéraux à plus faible concentration, ainsi que de l'amide nicotinique.

Après incubation à 37° pendant 8 jours, nous avons centrifugé la culture à 8 000t/mn pendant 30 mn; le culot a été repris, sans lavage préalable, avec un peu d'eau distillée et immédiatement lyophilisé.

TABLEAU I.

			Poids.	% par rapport au poids sec.	% par rapport aux lipides totaux.
Lipides extraits par le mélange éther/éthanol 11.	Graisses.	Acides gras libres.	2,85	18,4	22,4
		Graisses neutres.	3,94		31,0
	Phospholipides		0,95		7,5
	Cires A		1,46		11,5
Lipides extraits par le chloroforme.	Cires B		1,23	6,2	9,7
	» C		0,35		2,8
	» D		1,50		11,8
Lipides extraits par le chloroforme HCl, 1 %			0,4	0,8	3,1
Lipides totaux			12,68	25,4	99,8

L'extraction et le fractionnement des lipides ont été effectués suivant la méthode d'Anderson ([4]) modifiée par Lederer et Asselineau ([5]). Elle permet de séparer les lipides en un nombre réduit de fractions que ces auteurs dénomment, ainsi que nous le ferons nous-mêmes : graisses, phospholipides et cires. Afin de suivre les fractions au cours des manipulations, nous

avons fait des dosages systématiques de phosphore (méthode de Briggs) et d'azote (Microkjehldal).

Pour la recherche du cholestérol, nous avons fractionné les graisses neutres sur acide silicique. Les fractions donnant une réaction Lieberman-Burchart positive, ont été étudiées par chromatoplaque selon Stahl et par spectroscopie infrarouge.

Les résultats ainsi obtenus à partir de 50 g de formes L lyophilisés sont résumés dans le tableau I.

La chromatographie sur colonne des « graisses neutres » nous a donné des fractions à réactions de Lieberman-Burchart très faiblement positives, mais les chromatoplaques comparatives et les spectres infrarouges ne révèlent aucune trace de stérol. Il est vraisemblable que d'autres substances de structure voisine mais non stérolique, soient responsables de ces réactions.

Il nous semble important de signaler que la répartition des différentes fractions est comparable, sauf en ce qui concerne les graisses, à celle qui a été trouvée chez les B. K. étudiés par Asselineau.

TABLEAU II.

	Forme L de P 18.	B. K. souche humaine.	H 37. Ra.
Graisses	14 %	7,3 %	5,6 %
Phospholipides	1,9	1	1,8
Cires A	2,9	4	2,2
Cires extraites par le chloroforme	6,2	9,2	6,5
	25,0 %	21,5 %	16,1 %

Nos résultats confirment ceux de Vendrely et Tulasne ([1]). Par contre, nous n'avons pas pu mettre en évidence de cholestérol, dont la présence a été signalée dans les formes L.

Dans un prochain travail, nous étudierons par chromatographie en phase vapeur, les acides gras des différentes fractions de lipides présentes dans les formes L, afin de les comparer aux acides gras de la souche normale.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) R. VENDRELY et R. TULASNE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, nos 7-8, 1952, p. 785-789.
([2]) T. TERRANOVA et P. MANDEL, *Giornale di Batteriologia, Virologia ed Immunologia ed Annali dell'Ospedale Maria Vittoria di Torino*, nos 1-2, Gennaio-Febbraio 1960.
([3]) R. MINCK, A. KIRN et M. GALLERON, *Ann. Inst. Past.*, 92, 1957, p. 138.
([4]) ANDERSON, *Fortschr. Chem. Organ. Naturstoffe*, 3, 1939, p. 145.
([5]) J. ASSELINEAU et E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 492.

(Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté de Médecine et Laboratoire de Recherches Organiques Appliquées, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

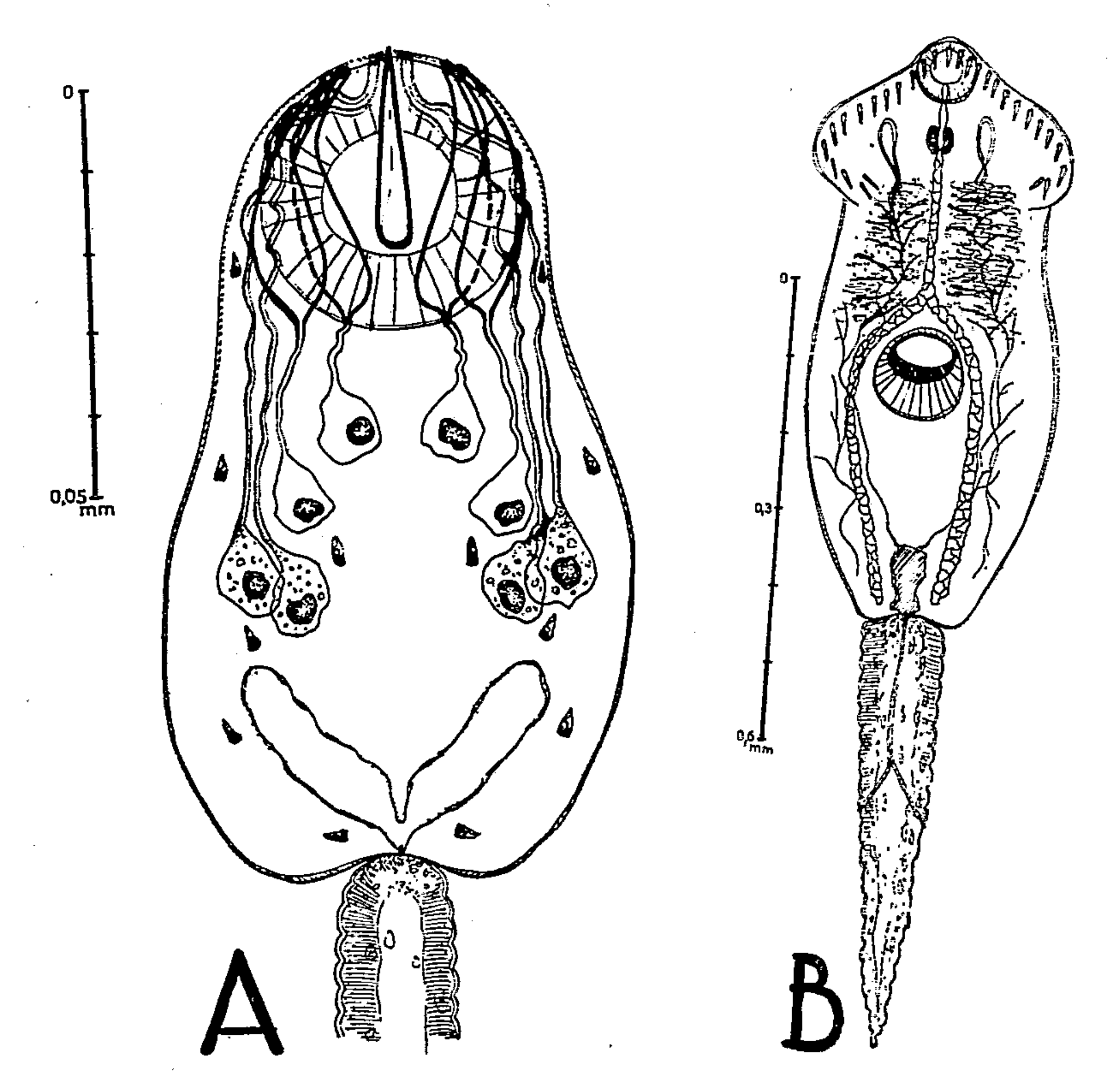
PARASITOLOGIE. — *Rôle du Mollusque d'eau saumâtre* Hydrobia ventrosa (*Montagu*) *dans le cycle évolutif de deux Trématodes en Camargue.* Note de M. **Jacques Rébecq**, présentée par M. Louis Fage.

De récentes recherches portant sur de nombreux individus d'*Hydrobia ventrosa* (Montagu) récoltés dans quelques étangs camarguais montrent que ces Mollusques interviennent dans le cycle évolutif d'une dizaine d'espèces de Trématodes. Deux espèces nous intéressent ici : la première appartient à la Famille *Microphallidæ*, la seconde à celle des *Echinostomatidæ*.

Microphallus papillorobustus (Rankin, 1940) vit, à l'état adulte, dans l'intestin d'un certain nombre d'Oiseaux de rivage. Cette espèce a une aire de répartition très vaste (Amérique du Nord, France, Russie). Les métacercaires sont hébergées par *Gammarus locusta* L., amphipode particulièrement abondant dans l'étang du Fournelet et infesté, pratiquement toute l'année, dans une proportion voisine des 100 %. Les kystes, ovales, peuvent se localiser en n'importe quel point du corps; la région céphalique elle-même n'est pas épargnée, au contraire, puisqu'elle représente le premier point choisi par les larves infestantes. Il y a toujours, sauf exceptions, au moins un kyste entre les yeux, à la base des antennes. La constance de l'infestation en ce point précis m'a incité à examiner en détail des crustacés de plus en plus jeunes. Ayant observé chez *Hydrobia ventrosa*, outre la présence des cercaires de *Maritrema subdolum*, celle d'une forme monostome à stylet (caractère de *Microphallidæ*) que je soupçonnai être la cercaire de *Microphallus papillorobustus*, j'ai pu établir son indiscutable relation avec les formes fraîchement enkystées dans la région céphalique de *Gammarus locusta*, formes dont j'ai pu suivre l'évolution depuis la cercaire venant de pénétrer jusqu'au kyste métacercarien mûr.

Les premières larves de cette espèce étant resté inconnues j'en donne ici une description sommaire et les dimensions moyennes : les sporocystes, qui envahissent parfois presque complètement l'hépatopancréas des mollusques, sont toujours groupés plus ou moins accolés les uns aux autres; un peu plus longs que larges, ils ont des contours irréguliers et ne sont affectés que de mouvements très lents; leurs dimensions moyennes sont de 1 à 0,5 mm. Ils engendrent chacun directement une dizaine de cercaires xiphidiocerques monostomes dépourvues de tube digestif. Corps : 0,1 × 0,05 mm; queue : 0,150 mm à fines annulations; ventouse orale 0,035 mm de diamètre; stylet simple, renflé à la base, de 0,020 mm de long; cuticule très finement épineuse; il y a huit cellules glandulaires, d'une dizaine de microns de diamètre environ, situées symétriquement par rapport à l'axe du corps, dont l'observation n'est réellement possible qu'après une longue imprégnation par des colorants vitaux; les quatre

glandes antérieures se déversent, par de courts canaux, dans des ampoules très marquées situées de part et d'autre de la ventouse orale et débouchant antérieurement; les quatre glandes postérieures, situées plus latéralement et plus ventralement, sont légèrement plus grosses que les antérieures mais sont moins chromophiles, leurs conduits excréteurs, accolés, venant déboucher, en croisant les parties terminales des ampoules, très près de part et d'autre de la pointe du stylet. La vésicule excrétrice est en V; il y a six paires de flammes vibratiles. Lorsque cette cercaire pénètre la région céphalique, elle s'installe dans la masse même des ganglions cérébroïdes, réalisant ainsi une véritable distomatose nerveuse.



A. Cercaire de *Microphallus papillorobustus* (Rankin, 1940). (La queue n'a été que très partiellement représentée; les ampoules terminales des canaux des glandes antérieures ne sont indiquées que par leurs contours : après coloration, elles sont particulièrement visibles).

B. Cercaire d'*Himasthla militaris* (Rudolphi).

La deuxième espèce envisagée ici, *Himasthla militaris* (Rudolphi), n'a pas encore été observée dans la Nature en Camargue; son développement expérimental a été réalisé par J. Timon-David et J. Rébecq (1958) chez *Larus argentatus michaellis* Naumann à partir de métacercaires hébergées par des Annélides (*Nereis diversicolor* O. F. Müller) récoltées dans l'étang de Berre. J'ai fréquemment retrouvé ces métacercaires chez les *Nereis* de l'étang du Fournelet. Parmi les trématodes parasitant à l'état larvaire

les *Hydrobia ventrosa* de cette station figure une cercaire échinostome qu'il convient de rattacher à *Himasthla militaris*.

Les rédies de cette espèce sont noyées dans l'hépatopancréas des Mollusques, en nombre relativement peu élevé; elles présentent un pharynx puissant et un cæcum digestif allongé; elles contiennent de six à dix cercaires mûres et un nombre à peu près égal de masses germinales. Les cercaires mesurent, en compression moyenne sous lamelle, 0,8 à 0,9 mm sur 0,25 à 0,3 mm; la queue, annelée, a une longueur de 0,4 à 0,45 mm. La ventouse buccale, terminale, a un diamètre de 0,07 à 0,08 mm; elle est portée par un plateau céphalique muni de 29 épines de 0,01 mm, disposées sur un seul rang (sauf 2 + 2 épines angulaires) sans interruption dorsale; après un court prépharynx il y a un pharynx musculeux de 0,04 mm de longueur auquel fait suite un œsophage de 0,28 à 0,30 mm; la bifurcation intestinale, située très peu en avant de la ventouse ventrale, donne naissance à deux cæcums qui atteignent l'extrémité postérieure du corps et dont les parois, comme celle de l'œsophage, sont constituées par de grosses cellules. L'acetabulum, dont le centre est situé un peu en avant de la moitié du corps, mesure 0,11 à 0,12 mm de diamètre. De part et d'autre de l'œsophage on observe toute une série de travées cellulaires transversales à rôle probablement glandulaire. La vessie reçoit deux troncs principaux, à nombreux affluents, qui décrivent, à la hauteur du pharynx, deux boucles rétrogrades. Au cours de leur formation les ventouses et les cæcums sont rapidement ébauchés; apparaît ensuite le pharynx, la queue étant encore très courte, tandis que les épines céphaliques ne s'individualisent que lorsque la taille du corps atteint au moint 0,4 mm; de plus, la partie postacétabulaire s'allonge plus vite que la partie antérieure.

La morphologie de ces cercaires correspond exactement en tous points à celle des métacercaires d'*Himasthla militaris* des *Nereis*. L'identification, indiscutable, compte tenu de la parfaite concordance morphologique, est soutenue par le fait que, d'une part, *Himasthla militaris* est la seule espèce échinostome connue à l'état de métacercaire chez tous les Invertébrés constituant la faune de l'étang du Fournelet et que, d'autre part, la cercaire d'*Hydrobia ventrosa* est la seule forme d'*Echinostomatidæ* hébergée par ces mollusques. K. I. Skrjabin (1956) a figuré pour la première fois des larves attribuées, sans autre précision, à cette espèce par E. Zelikman en U. R. S. S. J'apporte ici quelques données complémentaires en particulier en ce qui concerne la nature du premier hôte intermédiaire.

(*Faculté des Sciences de Marseille, Biologie animale.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

L'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis aux Membres du Gouvernement :

« CONSIDÉRANT le danger que constitue pour le progrès de l'Astronomie et de la « Radioastronomie la formation d'anneaux de dipôles,

« CONSIDÉRANT que ce danger ne pourrait que s'aggraver si de tels lancements « étaient répétés, surtout avec des charges croissantes,

« L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'INSTITUT DE FRANCE, adressant un pressant « appel à tous ceux qui se proposeraient de renouveler l'expérience tentée récemment, « les adjure d'y renoncer, afin de préserver les intérêts vitaux de la recherche fonda- « mentale d'un risque qu'il est impossible d'évaluer avec certitude mais qui pourrait « être fatal. »

La séance est levée à 16 h 15 m.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 31 juillet 1961.)

Note présentée le même jour, de M. *Georges Carlier*, Étude des variations de l'intensité respiratoire des feuilles de Pommier sur pied, provoquées par le desséchement et la réhumectation du sol :

Pages 898, 22e et 23e lignes, *au lieu de* (F 2°,8) et (F 4°,2), *lire* (pF = 2,8) et (pF = 4,2).

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'aout 1961.

(*Suite et fin.*)

Académie de Marine. *Maurice de Broglie*, par André Gougenheim. Paris, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Année géophysique internationale. Participation à l'expédition Suède-Finlande-Suisse. S. F. S., 1957-1959. *Mesures des Parasites atmosphériques, d'Électricité atmosphérique et de Radioactivité de l'air à Murchison Bay (Spitzberg), Payerne et Zurich*, par Jean Lugeon, André Junod, Pierre Wasserfallen et Jean Rieker. Zurich, Offsetdruk Schmidberger et Müller, 1960; 1 vol. 30 cm.

A Ciba foundation Symposium on Somatic stability in the newly born. London, J. and A. Churchill Ltd., 1961; 1 vol. 21 cm.